

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP05/000267

International filing date: 13 January 2005 (13.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-008508  
Filing date: 15 January 2004 (15.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in  
compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/000267

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

26.1.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 1月 15日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-008508  
Application Number:

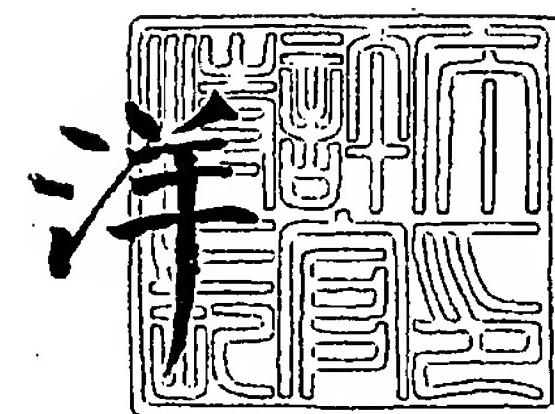
[ST. 10/C] : [JP2004-008508]

出願人 松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

2005年 3月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3017529

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2047550019  
【提出日】 平成16年 1月15日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H05K 3/10  
B41J 2/01  
C09D 5/24

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内  
【氏名】 中川 徹

【特許出願人】  
【識別番号】 000005821  
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 110000040  
【氏名又は名称】 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナーズ  
【代表者】 池内 寛幸  
【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 139757  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0108331

**【書類名】特許請求の範囲****【請求項1】**

フッ化アルキル鎖 ( $CF_3(CF_2)_n-$  : nは自然数) を有する分子からなる被覆率1未満の単分子膜を金属膜表面に形成する工程と、

メルカプト基 (SH) 又はジスルフィド基 (-SS-) を有する分子が溶解した溶液をインクジェット法によって吐出して前記金属膜表面に前記溶液のパターンを形成する工程と、

前記金属膜表面上の溶液の溶媒を揮発させる工程、及び

エッチング液を前記金属膜表面に曝して前記パターンの無い箇所の金属領域のみをエッチングする工程を含む金属パターン形成方法。

**【請求項2】**

単分子膜がメルカプト基もしくはジスルフィド基 (-SS-) を有する分子が金属に吸着して形成されている請求項1に記載の金属パターン形成方法。

**【請求項3】**

単分子膜がシランカップリング剤が金属表面に吸着して形成されている請求項1に記載の金属パターン形成方法。

**【請求項4】**

メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子がアルカンチオール ( $CH_3(CH_2)_nSH$  : nは自然数) 、又はアルキルジチオール ( $CH_3(CH_2)_qSS(CH_2)_rCH_3$  ; q, rは自然数) である請求項1に記載の金属パターン形成方法。

**【請求項5】**

金属膜が金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素、インジウムリンから選ばれる少なくとも1つの金属を含有する請求項1に記載の金属パターン形成方法。

**【請求項6】**

金属パターンを形成した後、金属膜表面を100°C以上で熱処理するか、又はオゾンに曝すことにより前記金属膜表面に吸着している分子を除去する請求項1に記載の金属パターン形成方法。

**【請求項7】**

請求項1～6のいずれか1項に記載の方法によって形成された金属パターンであって、前記金属パターンの金属膜表面にはフルオロアルキル鎖を含む単分子膜が形成されていることを特徴とする金属パターン。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属パターンの形成方法およびこれによって作製された金属パターン

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属パターンの形成方法およびこれによって作製された金属パターンに関する。

【背景技術】

【0002】

金属のパターンは、通常、フォトリソグラフィー法によって形成されている。以下にフォトリソグラフィー法の概略を示す。金属膜が形成された基材にレジスト液をスピンドル法により塗布した後低温で乾燥して余分な溶媒を除去する。次に、フォトマスクを基材に密着させ、紫外線を照射する。これにより、レジスト膜表面には光の照射された領域と照射されていない領域が形成される。光の照射された領域と照射されていない領域では、レジスト現像液に対する耐久性に差が生じる。次に、基材をレジスト現像液に曝し、光の照射された領域のみを除去（ポジ型レジスト使用の場合）、もしくは、光の照射されてない領域のみを除去（ネガ型レジスト使用の場合）する。その後、基材を高温で焼成してレジストの密度を高めて、エッチング液に対する耐久性を高める。次に、この基材をエッティング液に曝すことにより、レジスト膜の無い領域の金属を除去する。最後に、レジスト剥離液でレジストを除去し、金属のパターンを形成する。フォトリソグラフィー法は半導体デバイスを形成する上で必須の技術であり、現在においてはサブミクロンのパターンを正確に形成することが容易である。

【0003】

フォトリソグラフィー法は金属のパターニング法として大変有用であるが、いくつかの課題がある。一つ目の課題は、レジスト塗布工程においてレジスト液の90%以上が無駄に捨てられてしまい、材料が浪費されることである。二つ目の課題は、現像と剥離工程において環境に悪影響を及ぼす恐れのある有機溶剤を多量用いる必要があり、環境保護の面から好ましくないことである。三つ目の課題は、多品種の製品を少量生産しようとした場合、品種ごとに高価なフォトマスクを作製する必要があり、製造コストが高くなることがある。さらに、フォトリソグラフィー法は多数の工程が必要であり、もう少し工数の少ない方法が開発できれば製造コストの低減につながる。

【0004】

近年、これらのフォトリソグラフィー法の課題を解決するために、インクジェット法やマイクロスタンピング法を用いた金属のパターン形成方法が提案されている。以下にこれらの方を説明する。

【0005】

(1) インクジェット法を用いた金属パターン形成方法

これは、インクジェット式プリンタの技術を利用したものである。インクジェット式プリンタによる描画の仕組みは（以下、インクジェット法と記す）、ノズル板上に開けられた直径数十 $\mu\text{m}$ の多数のノズル孔からそれぞれ数ピコリットルのインクを紙などの印字体に向けて吐出し、吐出したインクを印字体の所定の位置に配置することである。インクを記録媒体の所定の位置に配置するために、ノズル板と印字体をそれぞれ機械的に動かしてこれらの相対的な位置を制御しながらインクを吐出する。原理的には、ノズル孔を小さくすることや液体の吐出方法を工夫することで、サブミクロン幅の線も描画することが可能である。

【0006】

インクジェット法で金属ペーストを吐出して基材に描画すれば、金属パターンを形成することができる。この方法を用いれば、吐出材料を無駄なく使え、省資源化が計れ、さらに、レジストの現像、剥離工程がなくなるため有機溶剤を多量に使うこともなくなり環境保護の面から望ましい。さらに、インクジェット法を用いた方法は、コンピュータ上で作製したデジタルデータを用いて液体を吐出してパターンを基材に直接形成するため、高価

なフォトマスクは必要なくなり、また、露光と現像工程を省けるため、低成本で多品種少量生産ができる。

#### 【0007】

また、レジスト液をインクジェット法で金属膜に描画した後、エッチング、レジスト剥離を行えば、金属パターンを形成することができる。本方法を用いれば、必要最小限度のレジスト材料を用いるだけで良く省資源化につながる。さらに、インクジェット法を用いた方法は、コンピュータ上で作製したデジタルデータを用いて液体を吐出して基材にパターンを直接形成するため、高価なフォトマスクは必要なくなり、また、露光と現像工程を省けるため、低成本で多品種少量生産ができる。

#### 【0008】

下記特許文献1～2には、樹脂組成物中に平均粒子径が1～10nmの金属超微粒子を分散させたペーストをインクジェット法で吐出して金属の配線パターンを形成する方法が提案されている。

#### 【0009】

下記特許文献3には、硫黄化合物が表面に吸着した金属微粒子が溶解した液体をインクジェット法で吐出することにより金属の配線を形成する方法が提案されている。

#### 【0010】

下記特許文献4には、平均粒子径が100nm以下の金属微粒子を水または有機溶剤中に分散させた金属微粒子インクをインクジェット法で吐出して回路パターンを形成した後、熱または光により処理して前記回路パターンに含まれる重合体もしくは界面活性剤を分解揮散させて回路を形成する方法が提案されている。

#### 【0011】

下記特許文献5には、噴射吐出ヘッドによって液体用樹脂を噴射し、所望のパターン画像を基材に形成するとともに、この形成されたパターン画像を熱によって硬化する工程と、この硬化されたパターン画像を有する基材をエッチング液に曝してパターン樹脂の被覆されていない領域を腐食させる非被覆領域腐食工程と、不要になった前記パターン画像を除去するよりなる工程が提案されている。

#### 【0012】

下記特許文献6には、常温で固体の熱融解インクを溶解した状態でインクジェット法により吐出し、導電性層上に描画してパターンを形成し、前記導電性層をエッチングしてパターンを形成する方法が提案されている。

#### 【0013】

##### (2) マイクロコンタクトプリンティング法を用いた金属パターン形成方法

図10A-Eは、マイクロコンタクトプリンティング法による金属パターンの作製方法を示した概略図である。シリコーン樹脂で作製したスタンプ101にアルカンチオール（図中ではヘキサデカンチオール、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ を用いている）を含むエタノール溶液を含ませ、これを金や銅などの金属膜103表面に押しつけ（図10A）、アルカンチオールの単分子膜のパターン105を金属表面に形成し（図10B）その後、金属をエッチングにさらして金属パターン106を形成した後（図10C）、単分子膜をオゾンや熱などで除去する方法である（図10D）[下記非特許文献1]。スタンプにより、アルカンチオールはSHを介して金属と結合し、厚み1～3nmの単分子膜105を形成する性質がある（図10E）。この単分子膜は分子が密に充填されているので、エッチング液を通さず、金属のレジスト膜として作用する。この方法により、サブミクロン幅の金のパターンを形成できることも示されている[下記非特許文献2]。スタンプ法では、スピンドル法に比べてアルカンチオールの使用量が必要最小限度ですむため、省資源化につながる。また、露光工程と現像工程がないので、フォトリソグラフィー法より工数が少なくなり製造コストの低減につながる。さらに、アルカンチオール単分子膜は100℃以上の熱処理やオゾンにより簡単に除去できるので、レジスト剥離で使う有害な有機溶剤を使わなくても良く、環境負荷低減につながる。

【特許文献2】特開2002-324966号公報

【特許文献3】特開H10-204350号公報

【特許文献4】特開2002-13487号公報

【特許文献5】特許第3245410号公報

【特許文献6】特開2000-340928号公報

【非特許文献1】アプライド フィジックス(Applied Physics) 63巻, 4頁、1993年

【非特許文献2】シンセシック メタルス(Synthetic Metals), 115巻, 5頁、2000年

### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

##### 【0014】

インクジェット法によって金属ペーストを吐出描画する特許文献1～4の方法は、フォトリソグラフィー法の課題を解決する方法であるが、描画した金属ペーストはそのままで導電率が低ため、焼成して導電率を上げる必要がある。フォトリソグラフィー法で用いる金属と同等の導電率を得るためにには、理想的には、金属の融点近傍の温度で焼成する必要がある。しかし、このような温度では通常の基材は熱変性するので、なるべく低温で焼成する必要がある。特に、基材が樹脂でできたプリント基板の場合、焼成温度は200℃以下が好ましい。このため、インクジェット法で形成した金属パターンの導電率は、通常のフォトリソグラフィー法で作製したものに比べると低くなる。特に、回路配線においては、導電率の低下は、デバイスの性能低下につながるので大きな問題となる。

##### 【0015】

インクジェット法でレジスト液を吐出する特許文献5～6の方法は、従来のフォトリソグラフィー法で用いる金属膜を使用するので、金属ペーストを用いた場合のように導電率が低下することはない。しかし、インクジェット法によってレジスト液を基材に描画しようととした場合、図11A～Cに示すように、吐出した液体111は基材112上で拡がる。ここで、液体が拡がるということは、液体と基材との接触面積が、ノズル孔から吐出された液体の断面積（液体の直径をRとすると、 $\pi R^2$ ）よりも極端に大きくなる場合をいう。基材の濡れ性と吐出液体の性質によっては、接触面積は吐出液滴の断面積の1000倍以上となることもある。図12Aで示すような範囲121に液体を吐出しようとした場合、液体が拡がらない場合は12Bに示したような正確な液体のパターン122を形成することが可能となるが、液体が拡がれば12Cで示すようにじんだ不正確なパターン124しか形成できない。

##### 【0016】

マクロコンタクトプリントティング法を用いた〔文献1〕の方法は、スタンプの接触した部分のみに単分子膜が形成されるのでパターンのにじみはほとんどない。しかし、パターンごとにスタンプを作る必要があり、他品種少量生産には向かない。

##### 【0017】

本発明は、前記従来法の問題を改善するため、インクジェット法でにじみのないレジストパターンを形成し、正確な金属パターンを形成する方法を提供する。

#### 【課題を解決するための手段】

##### 【0018】

本発明の金属パターン形成方法は、フッ化アルキル鎖 ( $CF_3(CF_2)_n -$  : nは自然数) を有する分子からなる被覆率1未満の単分子膜を金属膜表面に形成する工程と、メルカプト基 (SH) 又はジスルフィド基 (-SS-) を有する分子が溶解した溶液をインクジェット法によって吐出して前記金属膜表面に前記溶液のパターンを形成する工程と、前記金属膜表面上の溶液の溶媒を揮発させる工程、及びエッチング液を前記金属膜表面に曝して前記パターンの無い箇所の金属領域のみをエッチングする工程を含む。

##### 【0019】

本発明の金属パターンは、前記の方法によって形成された金属パターンであって、前記金属パターンの金属膜表面にはフルオロアルキル鎖を含む単分子膜が形成されていることを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明の金属パターン形成方法は、必要最小限の液体の吐出でパターンを形成できるので、材料の節減につながる。また、高価なフォトマスクを用いず、描画したいパターンを直接基材上に描画でき、露光や現像工程も省けるので、低コストで多品種少量生産品を行える。また、レジスト膜として用いるメルカプト基やジスルフィド基を含む分子は100°C以上の熱処理やオゾン処理によって簡単に除去でき、フォトリソ法で用いる環境に悪影響を及ぼす剥離液を用いなくても良いので、本発明の方法は環境保護の観点からも有用である。

## 【0021】

また、本発明によって形成された金属パターンは、フルオロアルキル鎖を有する分子を除く前は表面が撥水性なので防汚機能を有する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0022】

本発明の金属パターン形成方法においては、単分子膜がメルカプト基もしくはジスルフィド基（-SS-）を有する分子が金属に吸着して形成されていることが好ましい。

## 【0023】

前記単分子膜はシランカップリング剤が金属表面に吸着して形成されていることが好ましい。

## 【0024】

また、メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子がアルカンチオール ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ : nは自然数)、もしくはアルキルジチオール ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_q\text{SS}(\text{CH}_2)_r\text{CH}_3$ ; q, rは自然数)であることが好ましい。n, q, rのさらに好ましい範囲は7～17である。

## 【0025】

また、金属が金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素、インジウムリンを少なくとも含有することが好ましい。

## 【0026】

また、金属パターンを形成した後、金属膜表面を100°C以上で熱処理するか、またはオゾンに曝すことにより前記金属膜表面に吸着している分子を除去することが好ましい。

## 【0027】

本発明の金属パターン形成方法と、この方法により生成された金属パターンは以下の通りである。

## 【0028】

## (1) 金属パターン形成方法その1

本発明の金属パターンの形成方法は、フッ化アルキル鎖 ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n$  (但し、nは自然数、さらに好ましい範囲は0～12である。)) を有する被覆率1未満の単分子膜を金属膜表面に形成する工程、メルカプト基 (SH) もしくはジスルフィド基（-SS-）を有する分子が溶解した溶液をインクジェット法によって吐出して前記金属表面に前記溶液のパターンを形成する工程、前記金属膜表面上の溶液の溶媒を揮発させる工程、及びエッチング液を前記金属膜表面に曝して前記パターンの無い箇所の金属領域のみをエッチングする工程よりなる。

## 【0029】

ここで、単分子膜の被覆率は、単分子膜構成分子の単位面積当たりの分子数を、被覆率1の単分子膜構成分子の単位面積当たりの分子数で割った値で定義する。被覆率1の単分子膜とは、膜内の分子が隙間無く充填されていて、単分子膜が形成されている基材表面にこの膜を通してイオンや分子が到達できない状態の膜のことをいう。

## 【0030】

図1A～Dは、本発明の一例を説明した模式図である。図1Aは、インクジェットヘッドから、メルカプト基やジスルフィド基を有する分子が溶解した溶液を金属膜に向かって吐出した様子を示す模式図である。図1Bに示すように、本発明の実施形態においては、

金属表面にあらかじめフルオロアルキル鎖を有する単分子膜を形成しておくので、その表面はフッ素樹脂と同様に撥水性となり、インクジェット法によって吐出された溶液12は基材上13で拡がりにくく、にじみのない溶液のパターン15が形成できる。その後溶媒を乾燥させることにより、図1Cで示すように、メルカプト基を含む分子が集合してできたにじみのないパターン16が形成される。ここで、フルオロアルキル鎖を含む単分子膜の被覆率は1未満であるので、メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子は単分子膜の中に浸入して金属表面に到達し、そこでメルカプト基もしくはジスルフィド基が金属と結合しエッティング液に対して耐久性を持つ膜を形成する。また、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜はその被覆率が1未満であるため、溶液のパターンが形成されていない領域ではエッティング液中の金属腐食イオンは膜を通して金属表面に到達し、この領域の金属はエッティングされる。従って、インクジェット法で溶液パターンを形成した金属膜をエッティング液にさらすと、図1Dで示すように、メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子のある領域の金属のみが残るので、所定の金属パターン17が形成できる。

### 【0031】

以上示したように、本発明者は、被覆率1未満のフルオロアルキル鎖を有する単分子膜の性質を巧妙に利用することで、にじみのない金属のパターンを形成できることを見出した。本解決方法によってにじみのない金属パターンが形成される原理を、(A)～(C)の順に、さらに詳細に説明する。

### 【0032】

(A) 被覆率1未満の単分子膜の性質：メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子を通過させる性質

図2Aは、フルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属膜13に、メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子が溶解した溶液20（図では、メルカプト基を含む分子の場合のみを示す）を滴下した場合の模式図である。本発明者は、被覆率が1未満の単分子膜で覆われた金属上で溶液は弾かれ、拡がることがないことを見いだした。図2Bは、液体と単分子膜の界面の状態を分子レベルで示した模式図である。図で示すように、被覆率1未満の単分子膜ではフルオロアルキル鎖を有する分子25はまばらに金属膜24に吸着しているため、溶液中のメルカプト基もしくはジスルフィド基を含む分子22（図中ではメルカプト基を含む分子のみを示す）が単分子膜中に侵入して金属膜24に吸着し、エッティング液に対して耐久性のある密な膜を形成することを本発明者は見出した。

### 【0033】

(B) 被覆率1未満の単分子膜の性質その2

図3Aは、フルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属膜上に滴下されたエッティング液の様子を示した模式図である。図3Bは、エッティング液と単分子膜界面の様子を分子レベルで示した模式図である。図3Aで示すように、被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属はエッティング液を弾く性質を有する。図3Bで示すように、被覆率が1未満のフルオロアルキル鎖を含む単分子膜は、エッティング液に含まれる水やイオンを通過させる性質があることを本発明者は見いだした。

### 【0034】

被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属がエッティング液に曝されると、金属と単分子膜が基材から完全に除去される理由を以下に示す。図4Aはレジストパターンで覆われた金属膜、図4Bは、エッティング後の金属膜の様子を示した模式図である。エッティング液は、レジスト膜が被覆されていない金属面45をエッティングすると同時に、レジスト膜と金属の界面46に侵入して、レジスト膜下部の金属もエッティングする（この現象をアンダーエッティングという）。その結果、エッティング後の金属膜の形状は図4Bで示すように、レジスト膜の下部の金属が少し無くなる。アンダーエッティングの範囲47をL、金属の厚み44をdとすると、一般に、 $L > d$ となる。エッティングの時間が長くなるほどLは大きくなる。

### 【0035】

一般に、被覆率1未満の単分子膜は、膜構成分子がお互い離れてまばらに均一に分散しているものが多い。図5Aは、このような単分子膜で覆われた金属膜をエッティング液にさらした様子を分子レベルで示した模式図である。単分子膜を構成する分子5-1はお互い離れてまばらに金属膜5-5の表面に吸着している。また、正、負イオン5-3、5-4が金属膜5-5をエッティングするもとする。図で示すように、イオンは個々の分子の周囲から金属に到達するので、これらの分子の周りの金属がエッティングされる。一般に、単分子膜を形成している分子の基材上での占有面積は0.3nm<sup>2</sup>程度である。また、金属薄膜の厚さは、通常は数nm以上である。従って、アンダーエッティングにより、個々の分子の下部の金属はエッティングでなくなってしまう。従って、被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属膜をエッティング液にさらすと、膜と金属の両方が完全に除去される。

#### 【0036】

被覆率が1未満の単分子膜には分子が不均一に分布したものもある。図6Aは、このような単分子膜で覆われた金属膜がエッティング液にさらされた様子を分子レベルで示した模式図である。図で示すように、単分子膜は密に詰まった分子の領域（図では、島と記す）6-2がまばらに分散した構造を有する。この場合、島の大きさ6-3（島の形を円形として近似した場合の直径）が金属膜の膜厚6-6より小さい場合、膜下部の金属はアンダーエッティングでなくなるので、すべての金属膜6-7はエッティングでなくなる。

#### 【0037】

なお、単分子膜の被覆率が1に近づくに従い、単分子膜を構成する分子の間隔は狭くなるか、図6Aで示した島が大きくなる。そして、被覆率が1になると、単分子膜はエッティング液を膜内に通さなくなるため、金属膜は全くエッティングされなくなる。

#### 【0038】

被覆率が1近傍の単分子膜で覆われた金属膜のエッティングのされ方は、金属膜や単分子膜を構成する分子の種類ごとによって異なり、その挙動も複雑である。

#### 【0039】

いま、単分子膜構成分子が、金属膜表面全ての領域にわたって面内密度が一定になるよう均一に分布している場合を考えてみる。この場合、分子の間隔がエッティング液のイオンの半径と同じになるような単分子膜の被覆率をXとすると、膜の被覆率がXより小さい場合金属は全ての領域にわたってエッティングされ、Xより大きい場合金属は全ての領域にわたってエッティングされなくなるはずである。しかし、実際の単分子膜を構成する分子は、金属表面に均一には分布しておらず、分子の面内密度は場所ごとに異なる。従って、金属上の単分子膜の被覆率が1近くになると、エッティング液に対して耐久性のある単分子膜の領域と耐久性のない領域が金属表面に不均一に分布することになる。その結果、このような単分子膜で覆われた金属膜をエッティング液にさらすと、エッティングされない金属領域と、エッティングされる金属領域が混在する。

#### 【0040】

また、図6Aで示したような島が集まった構造の単分子膜の場合を考えてみる。この場合、各島の大きさ6-3が金属膜の厚みより大きくなったときには、各島の下部にある金属はエッティングされなくなる。通常、島の大きさや島同士の間隔は、金属膜表面の場所によって異なる。従って、単分子膜の被覆率が1に近づくと、金属膜厚より大きな島と、膜厚よりも小さな島が金属膜表面に不均一に分布することになる。その結果、このような膜で覆われた金属膜をエッティング液にさらすと、エッティングされる箇所とされない箇所ができる。

#### 【0041】

以上説明したように、金属膜全てをエッティングするために必要な単分子膜の被覆率の値を理論的に導出することが難しい。従って、本発明で用いる単分子膜の被覆率は、単分子膜や金属の種類ごとに実験によってそのつど求める必要がある。

#### 【0042】

##### (C) 金属パターンが形成される原理

図7A～Cは、解決手段1で金属パターンが形成される様子を分子レベルで説明した模

式図である。図7Aは金属膜上に形成された被覆率1未満の単分子膜の模式図である。フルオロアルキル鎖を有する分子71がお互い離れてまばらに金属膜72に吸着している。図Bは、この単分子膜で覆われた所定の領域75にメルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子74が溶解した溶液をインクジェット法で滴下したときの、金属界面の様子を示した模式図である（図ではメルカプト基のみを示す）。溶液中の分子74は単分子膜内を通ってメルカプト基（SH）もしくはジスルフィド基（-SS-）によって金属に結合する（図ではメルカプト基のみを示す）。この分子の集合体はエッチング液に対して耐久性がある。ここで、溶媒を乾燥すれば、溶液中のメルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子の濃度の条件によっては、単分子膜上にこれらの分子が無秩序に堆積する。次に、この基材をエッチング液にさらすと、図7Cで示すように、溶液の滴下された領域の金属膜76のみが残って、他の領域の金属はエッチングされて無くなり、金属パターンが形成される。

#### 【0043】

##### (2) 金属パターン形成方法その2

本発明の好ましい金属パターン形成方法は、金属パターン形成方法1において、フッ化アルキル鎖を有する単分子膜が、メルカプト基、ジスルフィド基を有する分子、または、シランカップリング剤が金属に吸着してできている。

#### 【0044】

##### (3) 金属パターン形成方法その3

本発明の好ましい金属パターン形成方法は、金属パターン形成方法1において、メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子がアルカンチオール ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$  ; nは自然数) またはアルキルジチオール ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_q\text{SS}(\text{CH}_2)_r\text{CH}_3$  ; q, rは自然数) である。n, q, rのさらに好ましい範囲は7～17である。

#### 【0045】

これらの分子は金属に結合して高密度の単分子膜を形成するので、エッチング液に対して耐久性が高く、正確な金属パターンを形成することが可能となる。

#### 【0046】

##### (4) 金属パターン形成方法その4

本発明の好ましい金属パターン形成方法は、金属パターン形成方法において、金属がメルカプト基やジスルフィド基が結合する性質を持つ金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素、インジウムリンや、少なくともこれらを含む。

#### 【0047】

##### (5) 金属パターン形成方法5

本発明の好ましい金属パターンを形成方法は、金属パターン形成方法1において、金属表面を100℃以上で熱処理するか、またはオゾンに曝して、前記金属表面に存在するメルカプト基もしくはジスルフィド基を有する化合物を除去する。

#### 【0048】

本方法により、図1Eや、図7Dで示すように、金属上にはメルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子が存在しない金属パターンを形成することができる。

#### 【0049】

本発明で用いるフルオロアルキル鎖を有する単分子膜は、基材に結合する性質の官能基とフルオロアルキル鎖の両方を有する分子が基材に吸着して形成される。具体的には、単分子膜を形成する分子が溶解した溶液に基材を一定時間浸漬した後、これを取り出すことにより形成できる。場合によっては、溶液から基材を取り出した直後、基材を有機溶媒で洗浄して、単分子膜上に吸着した分子を除去する必要もある。用いる分子としては以下の4種類のタイプがある。

a. タイプ1（メルカプト基を有する分子）： $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{Z}(\text{CH}_2)_m\text{SH}$  (nは0～12の整数。mは2～5の整数。Zは $-0-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-0-$ 、または $\text{NH}-\text{CO}-$ 。Zは無くても良い)。このタイプの分子を溶解する溶媒には、アルコール（エタノール、プロパンノール、ブタノール等）やその誘導体であるエステル（メトキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリ

コールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等)、ジクロロメタン等がある。

b. タイプ2 (ジスルフィド基を有する分子) :  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{Z}(\text{CH}_2)_m\text{S}-\text{S}(\text{CH}_2)_l\text{Y}(\text{CF}_2)_{n'}\text{CF}_3$  ( $n, n'$  は0~12の自然数。 $m, l$  は2~5の整数。Z, Yは $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}-\text{O}-$ 、または $\text{NH}-\text{CO}-$ 。Z, Yは無くても良い)。このタイプの分子を溶解する溶媒には、アルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール等)やその誘導体であるエステル(メトキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等)、ジクロロメタン等がある。

c. タイプ3 (クロロシリル基を有するシランカップリング剤) :  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\alpha_a\text{SiCl}_{3-a}$  ( $\alpha$  はメチル基、エチル基、またはプロピル基、 $n$  は0~12の自然数、 $a$  は0、1、または2。 $a=2$  の時、 $\alpha$  は2個存在するがこれらは異なる構造であっても良い)。このタイプの有機分子は、活性水素との反応性が高く、水分存在下で素早く加水分解反応してクロロシリル基(SiCl)はシラノール基(SiOH)になる。シラノール同士は脱水重合反応を起こしシリカサン結合(Si-O-Si)を形成する。従って、この分子を溶解した溶液中に活性水素を含む分子や水が存在すると、有機分子はそれ自体でポリマーを形成して不溶化する可能性がある。そのため、このタイプの有機分子を溶解する溶媒としては、活性水素や水分を含まないものを選ぶ必要がある。このような溶媒として、クロロホルム、炭素数が6~16のアルカン(ヘキサン、シクロヘキサン、ペプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン等)、キシレン、トルエン、及びこれらを混合したものがある。

d. タイプ4 (アルコキシリル基を有するシランカップリング剤) :  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{C}_2\text{H}_4\text{R}\alpha_a\text{Si}(\text{OR})_{3-a}$  (但し、 $\alpha$  はメチル基、エチル基、またはプロピル基、Rはメチル基、エチル基、またはプロピル基。 $n$  は0~12の自然数、 $a$  は0、1、または2。 $a=2$  のとき、 $\alpha$  は2個存在するがこれらは異なる構造であっても良い。 $a=0, 1$  のときRは複数個存在するがこれらは異なる構造でも良い。) このタイプの有機分子を溶解する溶媒としては、アルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール等)、またはアルコールの誘導体であるエステル(メトキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等)がある。このタイプの有機分子は基材表面の活性水素(水酸基、アミノ基、カルボキシリル基等)と反応してシリカサン結合を形成して吸着するが、タイプ3の有機分子ほど反応性は高くないので、基材との反応を促進するために少量の水と酸触媒を溶媒に添加することが望ましい。

#### 【0050】

被覆率が1未満の単分子膜を形成するには、溶液の濃度と基材の浸漬時間を調整する。通常、0.01%vol以下の濃度の溶液に一定時間基材を浸漬することにより被覆率1未満の単分子膜が形成できる。

#### 【0051】

インクジェット法で吐出するメルカプト基を含む分子としては様々なものがあるが、特にアルカンチオール( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ :  $n$  は自然数)が金属と結合して密度の高い単分子膜を形成するので好ましい。この中でも、分子長が大きいほどエッティング液を通しにくいため、 $n$  は7~17が好ましい。同様に、ジスルフィド基を含む分子にも様々なものがあるが、特にアルキルジチオール( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_q\text{SS}(\text{CH}_2)_r\text{CH}_3$ ;  $q, r$  は自然数)が密度の高い単分子膜を形成するので好ましい。アルカンチオールの場合と同様、分子長が大きいほどエッティング液を通しにくいため、 $q$  及び  $r$  は7~17が好ましい。

#### 【0052】

メルカプト基やジスルフィド基を有する分子を溶かす溶媒としては、アルコール(エタノール、プロパノール、ブタノール等)やその誘導体であるエステル(メトキシエタノール、エトキシエタノール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等)、ジクロロメタン、炭素数が6~16のアルカン(ヘキサン、シクロヘキサン、ペプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン等)等を用いる。通常これらの分子の溶液

中の濃度は、0.01~1vol%程度にする。フルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜を形成した金属基材上にメルカプト基やジスルフィド基を有する分子が溶解した溶液のパターンをインクジェット法で形成すると、そのパターン溶液中の有機分子は単分子膜に浸入して下部の金属と吸着する。溶媒を乾燥することにより、溶液のパターンを形成した領域には、エッティング液に対して耐久性のある単分子膜が形成される。溶液の濃度が高い場合は、この単分子膜上に無秩序に有機分子が積層される。

#### 【0053】

パターンを形成する金属としては、メルカプト基やジスルフィド基が結合する性質を持つ金属が好ましい。現在、メルカプト基やジスルフィド基が結合する金属として知られているものとしては、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素、インジウムリンがある。現時点において、メルカプト基とジスルフィド基と金属間で結合が生じるメカニズムが完全に理解されているわけではないため、上に上げた金属以外に、メルカプト基やジスルフィド基が結合する金属が見つけられる可能性がある。また、金、銀、銅、白金、ガリウムヒ素、インジウムリンが含まれた合金にもメルカプト基やジスルフィド基が結合するので、これらの合金もパターン形成材料として使用可能である。

#### 【0054】

メルカプト基やジスルフィド基を有する分子が溶解した溶液のパターンをインクジェット法で金属膜表面に描画し、この金属膜をエッティング液さらして金属パターンを形成した後には、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜、メルカプト基もしくはジスルフィド基を有する分子が金属パターン上に吸着して残っている。これらの分子は、除去する必要がある場合と必要がない場合がある。

#### 【0055】

例えば、プリント基板上に形成した金属パターンの場合は、あえてこれらの分子は除去しなくてもよい。これは、作製した金属パターンへの抵抗、コンデンサ、ICなどの電子部品の実装はハンダを200°C以上に溶解して行い、この温度で分子は完全に除去されるからである。さらに、本発明により作製された金属パターンは撥水性を有するため、汚れが付着しにくく、また、付着した汚れが簡単に除去できるという効果がある。金属膜パターンに電子部品を実装する場合、金属膜に汚れが付着していると実装がうまくいかないので、本発明の撥水性の金属パターンを用いれば、信頼性高く電子部品を実装することが可能となる。また、本発明でトランジスタのゲート電極のパターンを作製する場合は、この上にさらに絶縁膜を形成する必要があるので、これらの分子は除去する必要がある。金属上のメルカプト基やジスルフィド基を有する分子は、100°C以上で熱処理することにより、金属から揮発して除去できる。加える温度は、用いた分子の沸点程度の温度で良い。また、オゾン雰囲気に曝せばこれらの分子は燃焼するので、室温でも金属上から除去可能である。

#### 【0056】

次に、本発明の実施形態で用いるインクジェット式プリンタの概略図を図8、9を用いて説明する。図8は、インクジェット式プリンタの全体の概略図である。同図のインクジェット式プリンタは、圧電素子の圧電効果を利用して記録を行うインクジェットヘッド741を備え、このインクジェットヘッドから吐出したインク滴を紙などの記録媒体742に付着させて記録媒体に記録を行うものである。インクジェットヘッドは、主走査方向Xに配置したキャリッジ744に搭載されていて、キャリッジがキャリッジ軸743に沿つて往復運動するのに応じて、主走査方向Xに往復運動する。さらに、インクジェット式プリンタは、記録媒体をインクジェットヘッドの幅方向(X方向)と垂直方向の副走査方向Yに、相対的に移動させる複数個のローラ(移動手段)745を備える。インクジェットヘッドは、インクを吐出するノズル孔を備えたノズル板と、ノズルからインク吐出させる駆動部分、およびノズルにインクを供給する部分から構成されている。

#### 【0057】

図9A-Cは、インクジェット式プリンタのインクを吐出する部分の構造の模式図である。図9Aは、ノズル孔806とその近傍の断面図である。ノズル孔は圧力室803に通

じており、圧力室上部には振動板802と圧電素子801が形成されている。圧力室にはインクが満たされており、インクはインク流路805からインク供給穴804を通って供給される。圧電薄膜に電圧を印加すると圧電薄膜と振動板がたわみ、圧力室の圧力が上がってノズル孔からインクが吐出する。インクがノズル孔から一定の方向に吐出されるよう、ノズル板表面は撥水処理がほどこされている。図9Bは、図9Aの一点鎖線820を通って紙面に垂直な面で切断した時の立体図である。ここでは、およそ2個のノズル孔近傍の構造のみを示しているが、実際は、これと同じ構造のものが多数一列に並んでいる。図では、左側の圧電素子と振動板がたわんでノズル孔からインク808が吐出されている様子を示している。なお、図から分かるように、それぞれのノズル孔に対して一個の圧力室と圧電素子が割り当てられているが、インクを供給するインク流路は多数個のノズル孔に対して共通であり、インクは、流路からそれぞれの圧力室に開けられたインク供給路を通して供給される（図では、左側の圧力室のインク供給孔は、二つの圧力室を区切る壁に隠れて見えない）。図9Cは、ノズル板上部から見た平面図である。この例では、間隔340μm幅で左右一列に100個並んだノズル孔が上下2列ある。そして、100個のノズルの列は上下に170μmの間隔で配置されている。図中、それぞれのノズルを囲む線810はノズル板向こう側にある圧電素子の形、破線811はインク流路の形を示している。一つのインク流路から左右に100個並んだノズル孔へインクが供給されるので、左右100個のノズル孔からは同一色のインクが吐出されることになる。

#### 【0058】

本実施例のインクジェットヘッドでは、振動板802は厚み3μmの銅、圧電素子801は厚み3μmのチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）とした。PZTは真空スパッタリング法で形成し、膜の垂直方向に（001）配向している。また、ノズル孔の直径は20μmとし、放電加工により形成している。ノズル数は合計400個であり、340μmの間隔で並んだ100個のノズル孔の列は、170μm間隔で4列ある。

#### 【0059】

実施の形態では、インクの代わりに所定の液体を吐出した。また、一列100個のノズル孔を用いた。液体の吐出は、圧電素子間に10KHzの周波数、振幅20Vの電圧を印加して行った。描画は、必要に応じて、ヘッドと印自体を相対的に動かして行った。

#### 【0060】

以下、本発明の理解を容易にするため、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は、実施形態に挙げられたもののみに限定されるものではない。

#### 【0061】

（実施の形態1）

##### 【基材の作製】

4インチのシリコンウェーハ表面を110℃でオゾン雰囲気に曝して表面の有機物を除去した後、この表面に、電子ビーム蒸着法で厚さ300nmの銅膜を形成した。

##### 【フルオロアルキル鎖を有する単分子膜の形成】

$10^{-4}\%vol$  の $CF_3(CF_2)_7C_2H_4SH$ が溶解したエタノール溶液を作った。この溶液に銅膜を形成したシリコンウェーハを一定時間浸漬した後取り出し、清浄なエタノールで洗浄し、その後、純水で流水洗浄した。作製した単分子膜の撥水性は、膜上の純水に対する静的接触角を測定することにより評価した。

##### 【吐出用液体の作製】

0.1%vol のヘキサデカンチオール ( $CH_3(CH_2)_{15}SH$ ) が溶解したエタノール溶液を作製した。

##### 【金属パターンの形成】

インクジェットヘッドにヘキサデカンチオール溶液を充填し、ノズル板とシリコンウェーハとの距離が0.5mmとなるように、インクジェットヘッドを配置した。そして、シリコンウェーハ上の、幅100μm長さ10mmの領域に溶液が配置されるように、インクジェットヘッドの移動に合わせて溶液を吐出した。参考として、 $CF_3(CF_2)_7C_2H_4SH$ の単分子膜を形成していない銅膜上にも溶液を描画した。

## 【0062】

その後、シリコン基板を室温で5分自然乾燥した後、銅のエッティング液である5wt%の塩化クロム(FeCl<sub>3</sub>)水溶液に浸漬して金属のパターンを形成した後、純水で洗浄した。

## [パターンの評価]

吐出した液体が全く拡がらない理想的な状態では、幅100μm、長さ10mmの銅線のパターンが形成できるはずである。そこで、理想値とのずれを調べるために、形成された銅の線の最大幅と最小幅を光学顕微鏡観察により測定した。

## [結果]

表1に結果を示す。単分子膜を形成していない銅膜上に溶液を吐出した場合、最大線幅が5000μmとなり、正確な銅のパターンを形成することはできなかった。純水に対する静的接触角が示すように、未処理の銅膜表面は親水性であるため、吐出した液体は銅表面で拡がってしまい、正確なパターンが形成できなかったものと推測できる。

## 【0063】

CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SH溶液に1～30分基材を浸漬して単分子膜を形成した銅膜へ溶液を吐出した場合は、未処理の銅に比べると、格段に正確なパターンが形成できた。浸漬時間1分のものは浸漬時間30分のものに比べ撥水性が充分でなく吐出した液体が拡がったため、浸漬時間30分のものに比べて線幅が拡がった。

## 【0064】

浸漬時間が60分のものは、最大線幅が103μmで、理想的なパターンの値に近かつたが、溶液を吐出していない領域の一部で銅がエッティングされずに残った。これは、銅膜上に形成した単分子膜の被覆率が1近くになり、エッティング液に対して耐久性のある膜が銅膜表面の所々できはじめたためと推測される。

## 【0065】

浸漬時間が360分の場合は、銅は全くエッティングされず、パターンは形成できなかった。これは、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜の被覆率が1になり、エッティング液が膜下部の銅まで到達できなかつたためと推測できる。

## 【0066】

以上、本実施例においては、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SH溶液への基材の浸漬時間が30分の場合に、最も正確な金属パターンが形成できた。

## [金属パターンに残った分子の除去]

本方法で作製した金属パターン上には、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>SHやCF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SHが吸着している。そこで、これらの分子を以下の二通りの方法を用いて除去した。

## 【0067】

一つ目の方法：パターンを形成した基材を150℃のオープンに2時間放置する

二つ目の方法：パターンを形成した基材をオゾン雰囲気中に15分置く。このオゾン処理には、UVオゾンアッシャー装置（サムインターナショナル研究所社製、MODEL UV-1）を使用した。

## 【0068】

金属パターン上に吸着している分子が完全に除去できたかどうかは、エックス線マイクロアナライザ法で元素を分析することにより評価した。

## 【0069】

その結果、上記両方の方法で吸着分子を除去した金属パターンの表面からは銅元素のみ検出され、吸着分子由来のC、F、Sは検出されなかった。従って、これらの方法で金属パターン上の吸着分子が完全に除去されたことが確認できた。

## 【0070】

なお、本実施例では、チオール基を有する分子用いてフルオロアルキル鎖を有する単分子膜を形成しているので、単分子膜の銅への吸着力が強いためインクジェット法による溶液描画において膜がはがれることが無く、溶液を良く弾き正確なパターンを形成することが可能となる。

## [防汚性評価]

本発明の銅パターンと、通常のフォトリソグラフィー法で作製した銅パターンの防汚性を比較した。本発明の銅パターンは、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ 溶液に基材を30分浸漬して上述の方法で作製したもの用いた。銅パターン上の $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ や $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ は除去しなかった。フォトリソグラフィー法による銅パターンの形成は以下のようにして行った。すなわち、本実施の形態で用いたものと同じ銅膜に、ポジ型レジストのパターンを形成後、銅膜をエッチングして銅パターンを形成し、レジストパターンを剥離した後、銅表面をオゾン雰囲気に曝して洗浄した。

#### 【0071】

次に、本発明の銅パターンと、フォトリソグラフィー法で形成した銅パターンを室内で1ヶ月放置した後、軽く水洗した後、これらにそれぞれ50個の抵抗をハンダ付けし、抵抗の剥離試験を行った。抵抗の実装は、コテ先温度300℃のはんだごてで鉛フリーハンダ（松尾ハンダ（株）2001A）を溶解して抵抗と銅パターンとを接着することで行った。接着に用いるハンダの量は一定にした。

#### 【0072】

剥離試験の結果、本発明の銅パターンでは抵抗が銅と一緒に基材から剥離するのに対し、フォトリソグラフィー法で作製した銅パターンでは抵抗のみが銅から剥離することが分かった。この結果から、抵抗と銅との密着性は、本発明の銅パターンの方が従来の銅パターンよりも高いことが分かる。

#### 【0073】

これらの結果から以下のことが推測できる。すなわち、銅パターンを室内に放置することにより銅表面に室内浮遊の有機物などの汚れが付着する。本発明の銅パターン表面には $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ や $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ 分子が存在して撥水性であるので、水洗により表面に付着していた汚れが除去され、抵抗のハンダ付けには汚れは影響を及ぼさなかった。これに対して、フォトリソグラフィー法で作製した銅パターンでは、水洗をしてもよごれが除去されず、このよごれがハンダ付けにおける抵抗と銅との密着性を低下させた。

#### 【0074】

以上のことから、本発明の銅のパターンは、従来のフォトリソグラフィー法で作製したパターンに比べて防汚性が高いといえる。

#### 【0075】

【表1】

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ 溶液への浸漬時間 (分)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ の単分子膜形成後の銅表面の純水に対する静的接触角 (deg)	最小線幅 ( $\mu\text{m}$ )	最大線幅 ( $\mu\text{m}$ )
0 <sup>1)</sup>	5以下	1000	5000
1	49	150	200
10	60	100	110
30	98	98	105
60	110	99 <sup>2)</sup>	103 <sup>2)</sup>
360	110	- <sup>3)</sup>	- <sup>3)</sup>

(備考1) 単分子膜を形成していない参照試料。

(備考2) 溶液の塗布していない領域の一部に銅が残る。

(備考3) 銅はエッチングされず、パターンは形成されない。

#### 【0076】

(実施の形態2)

実施の形態1と同様に銅のパターニングを形成した。ただし、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜は以下の方法で作製した。

## [フルオロアルキル鎖を有する単分子膜の形成]

$10^{-4}\text{%vol}$ の $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ が溶解したn-ヘキサデカンとクロロホルムの混合溶液（体積比で4:1）にシリコンウェーハを所定の時間浸漬した後、クロロホルムで洗浄した。以上の操作は、乾燥窒素で充填されたグローブボックス中で行った。次にこのシリコンウェーハをグローブボックスから取り出し、約5分間流水洗浄した。

## [結果]

表2に結果を示す。浸漬時間が1~20分では、実施の形態1と同様に、銅のパターンが形成できた。

## 【0077】

浸漬時間が60分のものは、最大線幅が $102\mu\text{m}$ で、理想的なパターンの値に近かつたが、溶液を吐出していない領域の一部で、銅がエッチングされずに残った。これは、被覆率が1近くになり、エッチング液に対して耐久性のある膜が金属表面の所々できはじめたためと推測される。

## 【0078】

浸漬時間が120分のものは、銅は全くエッチングされず、パターンは形成できなかつた。これは、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜の被覆率が1になり、エッチング液が膜下部の銅まで到達できなかったためと推測できる。

## 【0079】

以上、本実施例においては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ 溶液への基材の浸漬時間が20分の場合に、一番正確な金属パターンが形成できた。

## [金属パターンに残った分子の除去]

本方法で作製した金属パターン上には、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ や $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ が吸着している。そこで、これらの吸着分子は、パターンを形成した基材を $110^\circ\text{C}$ でオゾン雰囲気中に15分置くことによって除去した。この処理には、UVオゾンアッシャー装置（サムインターナショナル研究所社製、MODEL UV-1）を使用した。

## 【0080】

吸着分子が完全に除去できたかどうかは、エックス線マイクロアナライザ法で元素を分析することにより評価した。

## 【0081】

その結果、吸着分子を除去した金属パターンの表面からは銅元素のみ検出され、吸着分子由来のC、F、Sは検出されなかった。従って、この方法で金属パターン上の吸着分子が完全に除去されたことが確認できた。

## 【0082】

なお、本実施例では、クロロシリル基を有する分子用いてフルオロアルキル鎖を有する単分子膜を形成しているので、単分子膜の銅への吸着力が強いためインクジェット法による溶液描画において膜がはがれることが無く、溶液を良く弾き正確なパターンを形成することが可能となる。

## 【0083】

【表2】

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ 溶液への浸漬時間(分)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ の単分子膜形成後の銅表面の純水に対する静的接触角(deg)	最小線幅( $\mu\text{m}$ )	最大線幅( $\mu\text{m}$ )
1	60	100	110
5	80	99	103
20	98	98	105
60	110	98 <sup>1)</sup>	102 <sup>1)</sup>
120	110	- <sup>2)</sup>	- <sup>2)</sup>

(備考1) 溶液の塗布していない領域の一部に銅が残る。

(備考2) 銅はエッティングされず、パターンは形成されない。

### 【0084】

#### (実施の形態3)

実施の形態1と同様に銅のパターニングを形成した。ただし、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜は以下の方法で作製した。

#### [フルオロアルキル鎖を有する単分子膜の形成]

0.1%vol の $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、1%volの水、0.01vol%の塩酸が溶解したエタノール溶液にシリコンウェーハを所定の時間浸漬した後、エタノールで洗浄した。その後、ウェーハを純水で流水洗浄した。

#### [結果]

表3に結果を示す。浸漬時間が30～120分では、実施の形態1と同様に、銅のパターンが形成できた。

### 【0085】

浸漬時間が240分のものは、最大線幅が $102\mu\text{m}$ で、理想的なパターンの値に近かったが、溶液を吐出していない領域の一部で、銅がエッティングされずに残った。これは、被覆率が1近くになり、エッティング液に対して耐久性のある膜が金属表面の所々できはじめたためと推測される。

### 【0086】

浸漬時間が480分の場合は、銅は全くエッティングされず、パターンは形成できなかつた。これは、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜の被覆率は1となり、エッティング液が膜下の銅まで到達できなかつたためと推測できる。

### 【0087】

以上、本実施例においては、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 溶液への基材の浸漬時間が120分の場合に、一番正確な金属パターンが形成できた。

#### [金属パターンに残った分子の除去]

本方法で作製した金属パターン上には、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ や $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ が吸着している。そこで、これらの吸着分子は、パターンを形成した基材110℃でオゾン雰囲気中に15分置くことによって除去した。この処理には、UVオゾンアッシャー装置(サムインターナショナル研究所社製、MODEL UV-1)を使用した。

### 【0088】

吸着分子が金属表面から完全に除去できたかどうかは、エックス線マイクロアナライザ法で元素を分析することにより評価した。

### 【0089】

その結果、吸着分子を除去した金属パターンの表面からは銅元素のみ検出され、吸着分子由来のC、F、Sは検出されなかった。従って、この方法で金属パターン上の吸着分子が完全に除去されたことが確認できた。

### 【0090】

なお、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 溶液を用いた場合は、銅膜表面に同じ撥水性を付与するためには必要な基材の浸漬時間が、実施の形態1や2に比べて長かった。これは、メトキシル基( $\text{OCH}_3$ )の金属との結合反応性がメルカプト基(SH)やクロロシリル基( $\text{SiCl}_3$ )に比べて低いためである。金属の撥水性の度合を変えるためには、これら分子が溶解した溶液への基材の浸漬時間を調整すればよい。反応性の高い分子を用いた場合は、浸漬時間が少しでも変動すると基材の撥水性が大きく変動するので、再現性良く所定の撥水性を基材に付与することが難しい。一方、本実施例のアルコキシル基を有する分子を用いた場合は、アルコキシル基がメルカプト基やクロロシリル基よりも反応性が低いことより、浸漬時間が少々変動しても基材の撥水性は大きく変動せず、基材の撥水性を再現性良く制御することができる。

## 【0091】

【表3】

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 溶液への浸漬時間(分)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ の単分子膜形成後の銅表面の純水に対する静的接触角(deg)	最小線幅(μm)	最大線幅(μm)
30	60	100	110
60	80	99	105
120	98	98	103
240	110	99 <sup>1)</sup>	102 <sup>1)</sup>
480	110	- <sup>2)</sup>	- <sup>2)</sup>

(備考1) 溶液の塗布していない領域の一部に銅が残る。

(備考2) 銅はエッチングされず、パターンは形成されない。

## 【0092】

## (実施の形態4)

実施の形態1と同様に銅のパターンを形成した。ただし、吐出する液体として、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ の代わりに、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SS}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ を用いた。その結果、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ を用いた場合同様、金属パターンを形成することができた。形成した銅パターンの最小線幅と最大線幅は、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{SH}$ を用いた場合とほぼ同じであった。

## 【0093】

## (実施の形態5)

実施の形態1と同様に銅のパターンを形成した。ただし、フルオロアルキル鎖を有する単分子膜の形成は、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ の代わりに $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SSC}_2\text{H}_4(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ を用いた。その結果、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ を用いた場合同様、金属パターンを形成することができた。形成した銅パターンの最小線幅と最大線幅は、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SH}$ を用いた場合とほぼ同じであった。

## 【0094】

## (実施の形態6)

実施の形態1と同様に金属のパターンを形成した。ただし、金属薄膜としては、銅薄膜の代わりに、金、銀、白金薄膜を用いた。これらの膜は、電子ビーム蒸着法により作製した。膜厚は300nmとした。また、エッティング液は、それぞれに金属ごとに異なるものを用いた。金のエッティング液には、酸素ガスで飽和した、1MのKOHと0.1MのKCN水溶液を用いた。銀のエッティング液には、0.01Mの $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ と0.1Mの $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液を用いた。白金のエッティング液には、36wt%のHClと30wt%の過酸化水素水の混合溶液(体積比で3:1)を用いた。

## 【0095】

これらの結果、実施例と同様、金属パターンを形成することができた。形成した金属パ

ターンの最小線幅と最大線幅は、実施の形態1の場合とほぼ同じであった。

**【0096】**

(実施の形態7)

実施の形態2と同様に金属のパターンを形成した。ただし、金属膜としては、アルミニウムとインジウムリンの合金膜（元素比で8:2）、または、アルミニウムとガリウムヒ素の合金膜（元素比で8:1）を用いた。これらの合金膜は真空スパッタリング法により作製した。アルミニウムとインジウムリンの合金膜は、アルミニウムのターゲットとインジウムリンのターゲットをそれぞれ同時にRFプラズマでたたいてウェーハ上にこれらの合金を成膜した。合金膜の組成比は、それぞれのターゲットのスパッタ条件を変えることにより調整した。同様に、アルミニウムとガリウムヒ素の合金膜は、アルミニウムとガリウムヒ素のターゲットを用いて作製した。

**【0097】**

これらの合金膜のエッチング液には、40wt%の塩化第2鉄と4vol%塩酸の混合水溶液を用いた。

表4、5に結果を示す。 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ 溶液への浸漬時間と金属のパターンの線幅の関係は、両方の合金で良く似た傾向にあった。浸漬時間1~20分の場合で、正確なパターンを形成することができた。

**【0098】**

また、浸漬時間が120分の場合は、合金は全くエッチングされず、パターンは形成できなかった。これは、単分子膜の被覆率が1となり、エッチング液が膜内を通って合金をエッチングすることができなくなったためと推測できる。

**【0099】**

表4にアルミニウムとインジウムリン合金のパターンの評価結果を示し、表5にアルミニウムとガリウムヒ素合金のパターン評価結果を示す。

**【0100】**

**【表4】**

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ 溶液への浸漬時間(分)	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}_3$ の単分子膜形成後のアルミニウムとインジウムリン合金表面の純水に対する静的接触角(deg)	最小線幅( $\mu\text{m}$ )	最大線幅( $\mu\text{m}$ )
1	60	115	140
5	80	110	120
20	98	98	110
120	110	— <sup>1)</sup>	— <sup>1)</sup>

(備考1) 合金はエッチングされず、パターンは形成されない

**【0101】**

【表5】

$CF_3(CF_2)_7C_2H_4SiCl_3$ 溶液への浸漬時間 (分)	$CF_3(CF_2)_7C_2H_4SiCl_3$ の単分子膜形成後のアルミニウムとガリウムヒ素合金表面の純水に対する静的接触角 (deg)	最小線幅 ( $\mu m$ )	最大線幅 ( $\mu m$ )
1	60	110	130
5	80	110	120
20	98	90	108
120	110	- 1)	- 1)

(備考1) 合金はエッティングされず、パターンは形成されない

### 【産業上の利用可能性】

#### 【0102】

本発明の金属パターン形成方法は、高価なフォトマスクを使用する必要がないので、プリント基板の回路を多品種少量生産する場合に有用となる。また、本発明の方法は、インクジェットヘッドの移動距離は原理的にいくらでも大きくできるため、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンス型の大型ディスプレイ、プラズマディスプレイの金属配線や、駆動素子であるゲート電極、ソースド電極、ドレイン電極作製にも有用である。

#### 【0103】

また、インクジェットヘッドを3次元に移動しながら液体を吐出することも可能であるので、本発明の方法を用いれば、曲面上に金属パターンを形成することが可能である。携帯電話などの小型電子機器では、機器内の空いた空間を無駄なく使う必要があり、機器内に空いた空間にピッタリと収まる立体部品の表面に回路を形成することが必要とされている。従って、本発明の金属パターン形成方法は携帯電話などの小型機器製造に大変有用となる。

#### 【0104】

また、本発明の金属パターンは表面が撥水性であるので防汚性に優れる。さらに、この撥水性を利用すれば、インクジェット法による電子デバイス形成時に、滲み防止用のパターンとして用いることもできる。すなわち、本発明で形成された金属パターンで囲まれた領域にインクジェット法で半導体材料、絶縁体材料などを含む液体を吐出すると、吐出された液体は撥水性作用により金属パターンの外に拡がることがなく、精度良くこれらの材料のパターンを形成することが可能となる。

### 【図面の簡単な説明】

#### 【0105】

【図1】本発明の一実施例の金属パターン形成方法を示した模式図であり、Aは基材上に形成された金属膜上に向かって溶液をインクジェット法で吐出する様子を示した模式図、Bはインクジェット法で吐出された溶液が金属表面に付着した様子を示す模式図、Cは溶液中の溶媒が乾燥した後の状態を示した模式図、Dはエッティング液にさらした後に金属パターンが形成された状態を示した模式図、Eは金属パターン上の吸着しているメルカプト基を含む分子が除去された後の状態を示した模式図である。

【図2】同、フルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属膜と、メルカプト基を有する分子が溶解した溶液の相互作用を示した模式図であり、Aはフルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属膜上にメルカプト基を有する分子の溶解した溶液が滴下された状態を示した模式図、Bは溶液と単分子膜界面を分子レベルで示した模式図である。

【図3】同、フルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属膜と、金属のエッティング液との間の相互作用を示した模式図であり、Aはフルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属膜表面にエッティング液が滴下

された状態を示した模式図、Bはエッティング液と単分子膜界面を分子レベルで示した模式図である。

【図4】同、レジスト膜パターンで覆われた金属膜のエッティングのされ方を示した模式図であり、Aはレジスト膜パターンで覆われた金属膜を示した模式図、Bはレジスト膜パターンで覆われた金属膜にエッティング液をさらした後の状態を示す模式図である。

【図5】同、フルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属のエッティングのされ方を分子レベルで示した模式図であり、Aはフルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜が形成された金属膜がエッティング液にさらされた様子を分子レベルで示す模式図であり、Bはエッティングによって、金属と単分子膜構成分子が基材から除去された様子を示す模式図である。

【図6】同、フルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜で覆われた金属のエッティングのされ方を分子レベルで示した模式図であり、Aはフルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜が形成された金属膜がエッティング液にさらされた様子を分子レベルで示す模式図、Bはエッティングによって、金属と単分子膜構成分子が基材から除去された様子を示す模式図である。

【図7】同、金属パターン形成方法を分子レベルで説明した模式図であり、Aはフルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜で追われた金属膜を示した模式図、Bはフルオロアルキル鎖を有する被覆率1未満の単分子膜で追われた金属膜にメルカプト基を有する溶液が滴下された場合の金属界面の状態を示した模式図、Cはエッティング液にさらした後の状態を示した模式図、Dは金属上に吸着した分子を除去した後の状態を示した模式図である。

【図8】本発明で用いる一例のインクジェット式プリンタの全体を示した模式図である。

【図9】同、インクジェットヘッドを示した模式図であり、Aはインクジェットヘッドの一つのノズル孔近傍の断面模式図、BはAの一点鎖線820を通って紙面に垂直な面の切断断面図、Cはノズル孔上方から見たインクジェットヘッドの平面図である。

【図10】従来例のマイクロコンタクトプリントティング法を説明した模式図であり、Aは金属膜上にアルカンチオールを含ませたスタンプを押しつけた状態を示した模式図、Bはスタンプを押しつけることによって、アルカンチオールの単分子膜パターンが金属膜上に形成された状態を示した模式図、Cはエッティングした後の状態を示した模式図、Dは金属上のアルカンチオール単分子膜を除去した後の状態を示した模式図、Eは金属膜上に形成されたアルカンチオールの単分子膜の状態を分子レベルで示した模式図である。

【図11】従来例のインクジェット法で吐出した液体が基材上で拡がる様子を示した模式図であり、Aはインクジェット法で吐出された液体が基材表面に近づいている状態を示した模式図、Bは液体が基材表面に接触した直後の状態を示した模式図、Cは液体が基材表面で拡がった状態を示した模式図である。

【図12】一般的なインクジェット法で形成された溶液のパターンを示した模式図であり、Aはインクジェット法で溶液を吐出する領域を示した模式図、Bは吐出した溶液が基材上で全く拡がらない場合に形成される溶液パターンの模式図であり、Cは吐出溶液が基材上で拡がった場合に形成される溶液パターンの模式図である。

#### 【符号の説明】

##### 【0106】

11 インクジェットヘッド

12 吐出溶液

13, 24, 42, 55, 67, 72, 103 金属膜

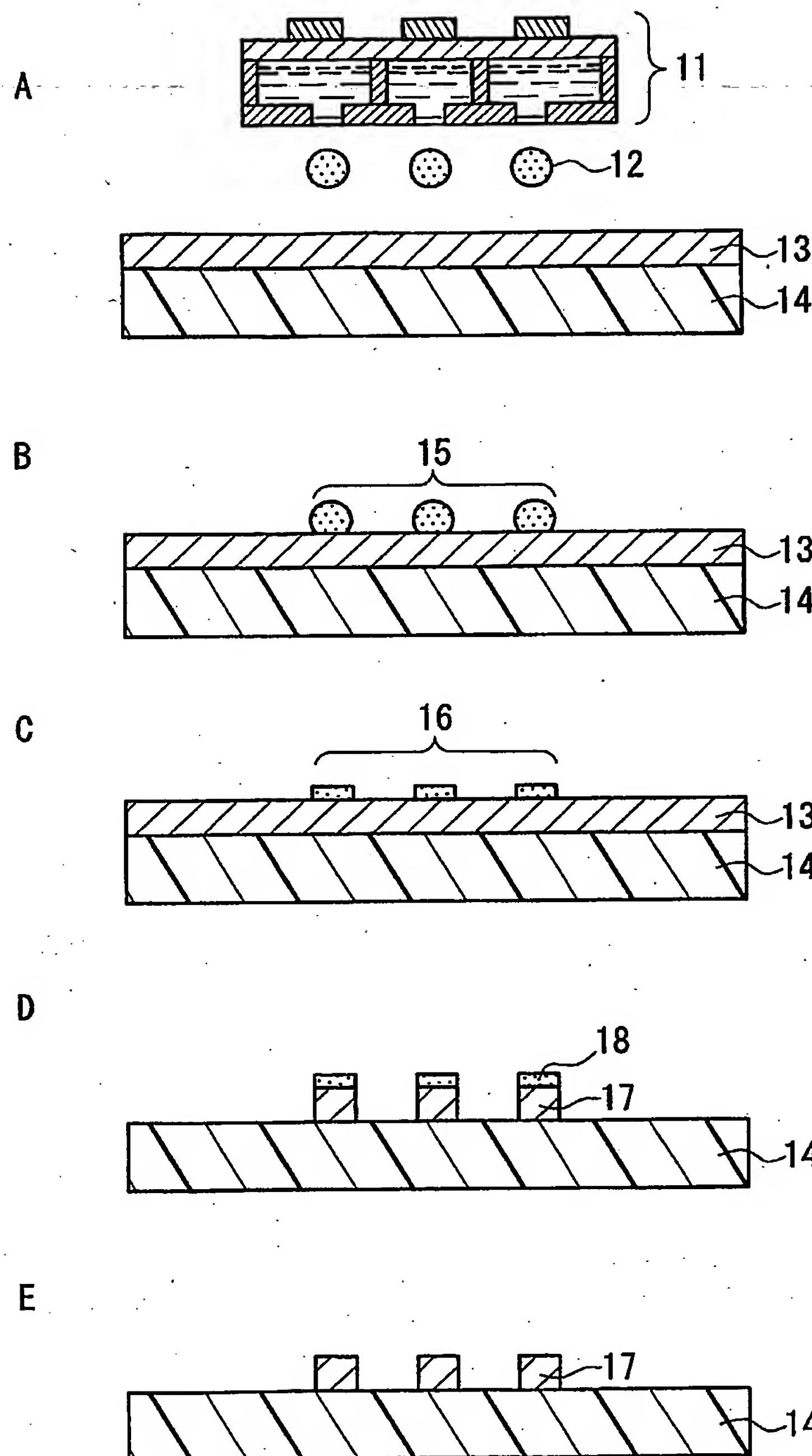
14, 43, 56, 68, 73, 104, 112 基材

15 液体のパターン

- 1 6 溶液から溶媒が揮発した状態  
1 7 エッティングされずに残った金属膜  
1 8 金属上に吸着している分子  
2 0 メルカプト基を有する分子が溶解した溶液  
2 1 溶媒  
2 2 溶液中のメルカプト基を有する分子  
2 3 単分子膜間に入り込んだメルカプト基を有する分子  
2 5 単分子膜を構成するフルオロアルキル鎖を有する分子  
3 1 エッティング液  
3 2 エッティング液全体を示す領域  
3 3 水分子  
3 4 正イオン  
3 5 負イオン  
3 6 単分子膜の分子間に入り込んだ水分子  
3 7 単分子膜の分子間に入り込んだ正イオン  
3 8 単分子膜の分子間に入り込んだ負イオン  
4 1 レジスト膜  
4 4, 5 7, 6 6 金属膜の厚み  
4 5 レジスト膜が被覆されていない金属面  
4 6 レジストと金属の界面  
4 7 アンダーエッティングの範囲  
4 8 エッティングされた部分  
5 1, 6 1, 7 1 被覆率1未満の単分子膜を構成するフルオロアルキル鎖を有する分子  
5 2 分子の大きさ  
5 3, 6 4 エッティング液中の正イオン  
5 4, 6 5 エッティング液中の負イオン  
5 8, 6 9 金属膜のエッティング時に脱離した分子  
6 2 フルオロアルキル鎖を有する分子が集合してできた島  
6 3 島の大きさ  
7 4 メルカプト基を有する分子  
7 5 インクジェット法で液体が吐出された領域  
7 6 パターニングされた金属膜  
1 0 1 スタンプ  
1 0 2 アルカンチオールが含浸したスタンプ領域  
1 0 5 金属膜に吸着したアルカンチオールの単分子膜  
1 0 6 パターニングされた金属膜  
1 1 1 吐出された液体  
1 1 3 基材に接触した液体  
1 1 4 拡がった液体  
1 2 1 溶液のパターン形成領域  
1 2 2 理想的な溶液のパターン  
1 2 3 パターン形成領域  
1 2 4 実際に形成された溶液のパターン  
7 4 0 インクジェットプリンタ全体像  
7 4 1 インクジェットヘッド  
7 4 2 記録媒体  
7 4 3 キャリッジ軸  
7 4 4 キャリッジ  
7 4 5 ローラ  
8 0 1 圧電素子

- 802 振動板
- 803 圧力室
- 804 インク供給孔
- 805 インク流路
- 806 ノズル孔
- 807 電圧印加により変形した圧電素子
- 808 吐出したインク
- 809 インクの飛翔方向
- 810 紙面奥側にある圧電素子の形を示す線
- 811 紙面奥側にあるインク流路を示す線
- 812 紙面送り方向
- 813 複数のノズルが二列に並んだ状態
- 820 一点鎖線

【書類名】 図面  
【図 1】

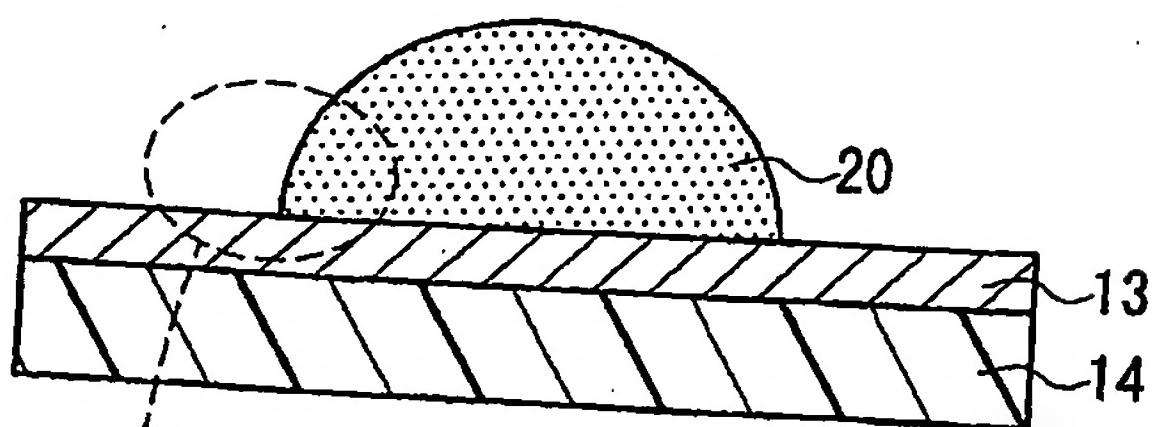


特願 2004-008508

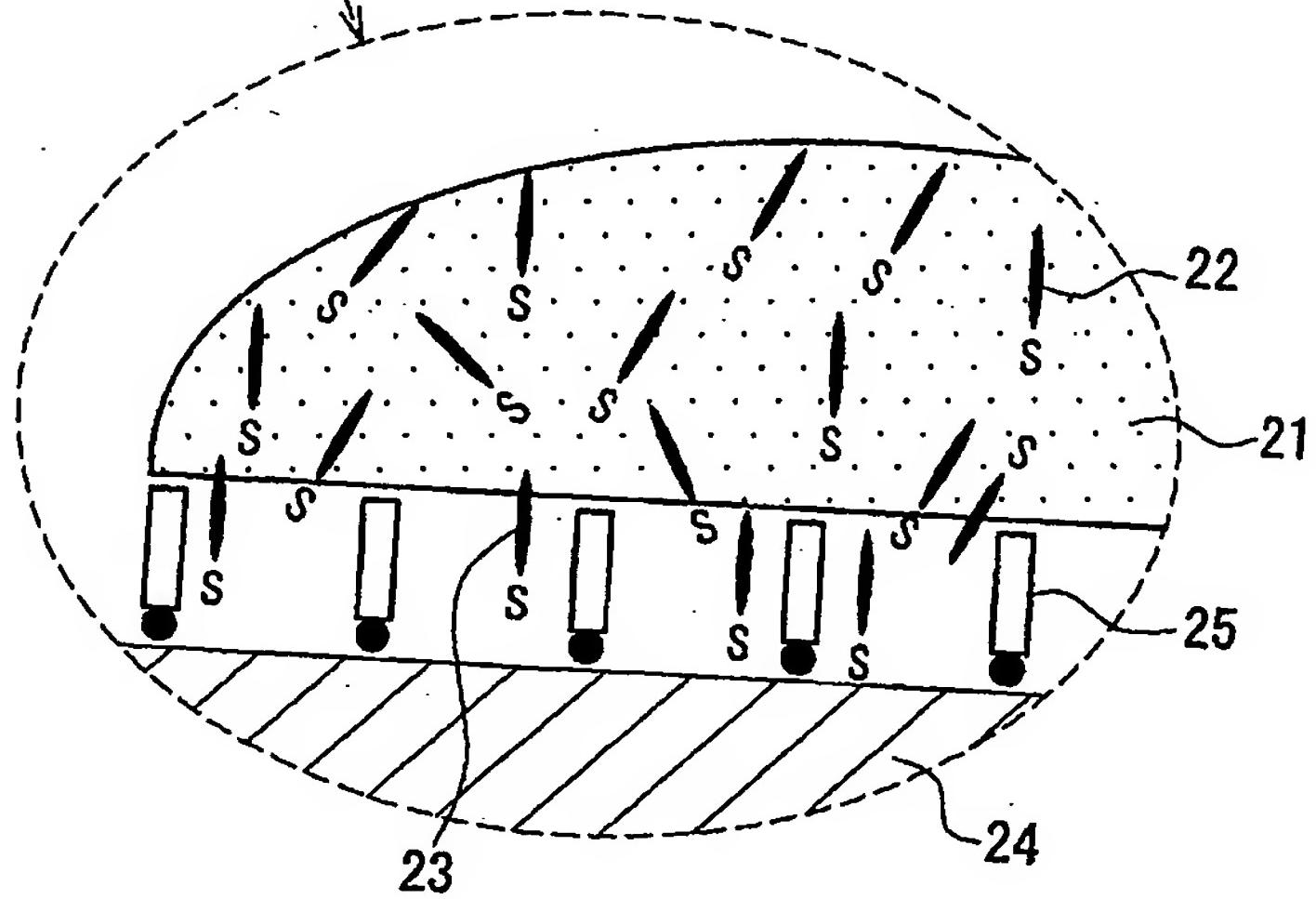
ページ： 2/

【図2】

A



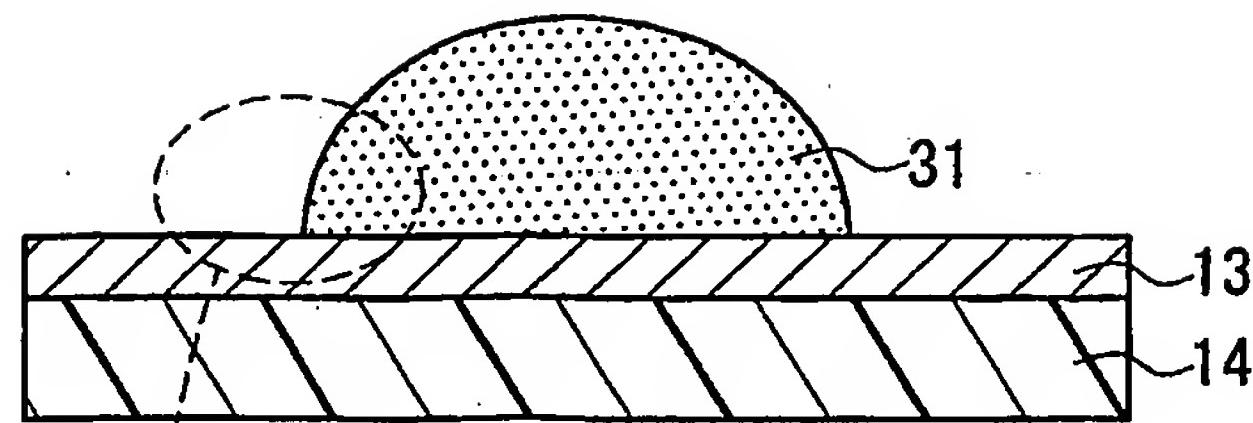
B



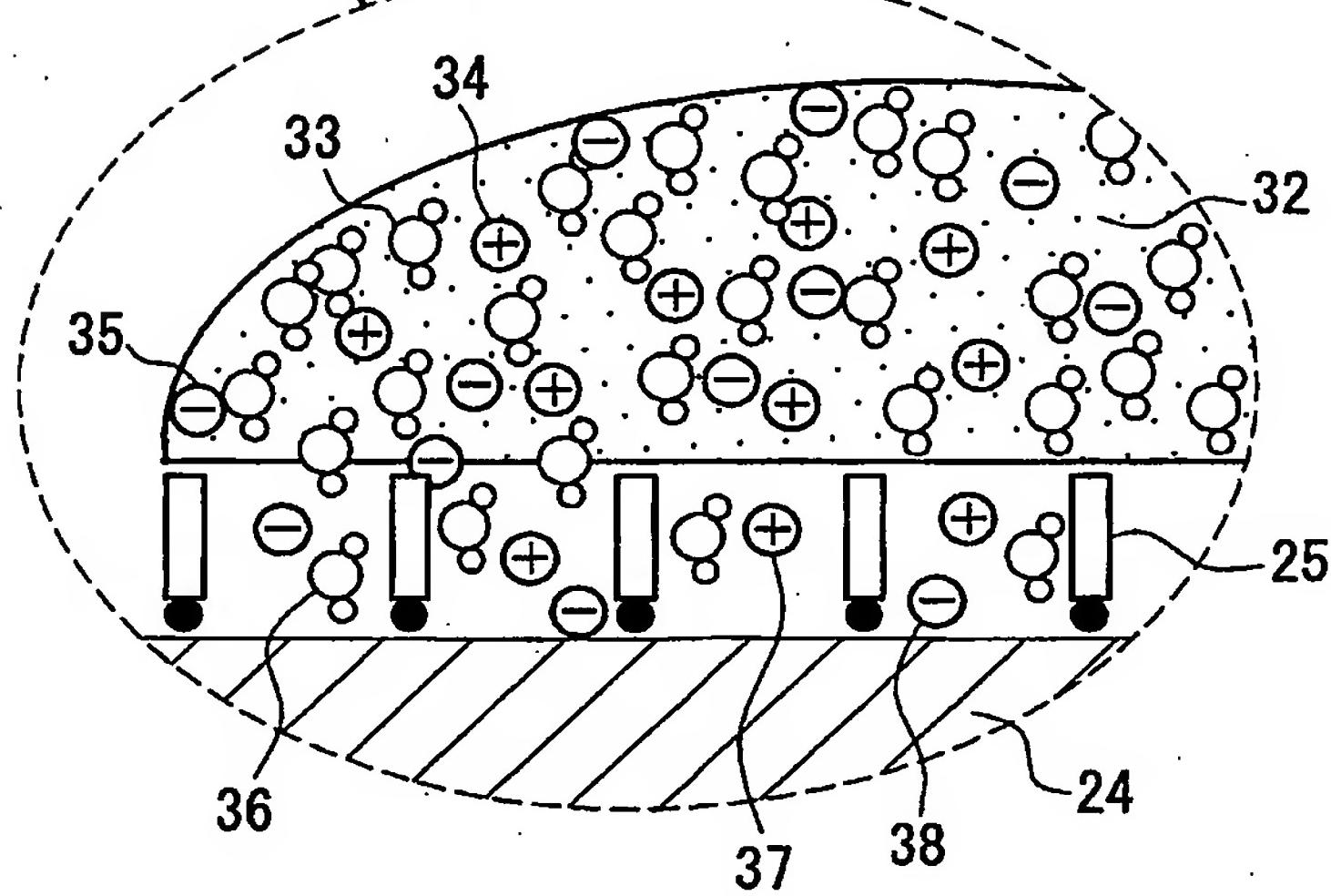
出証特 2005-3017529

【図3】

A

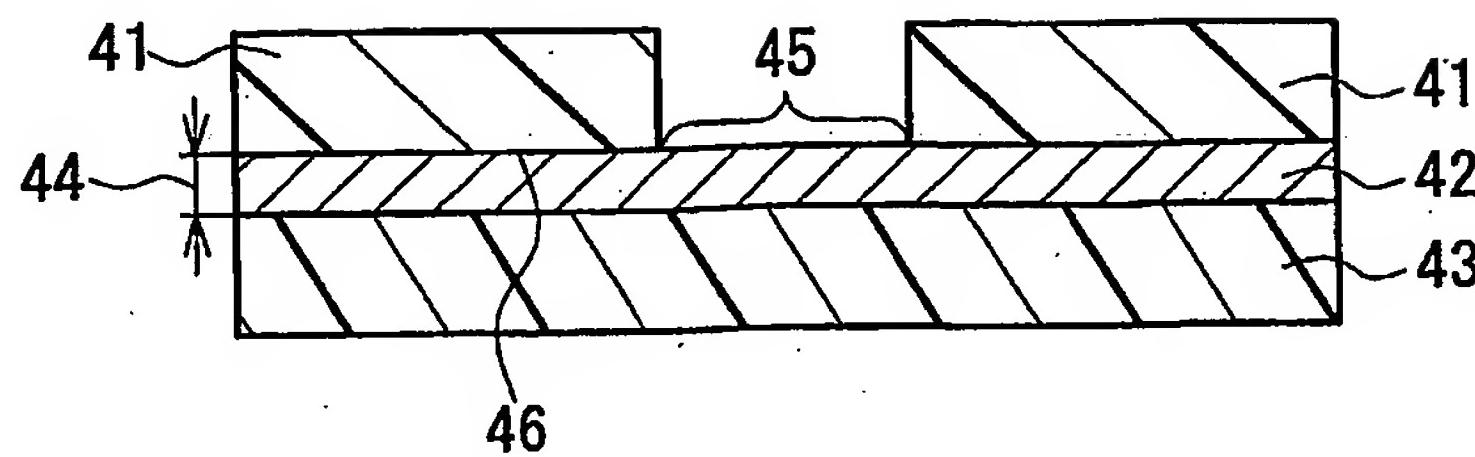


B

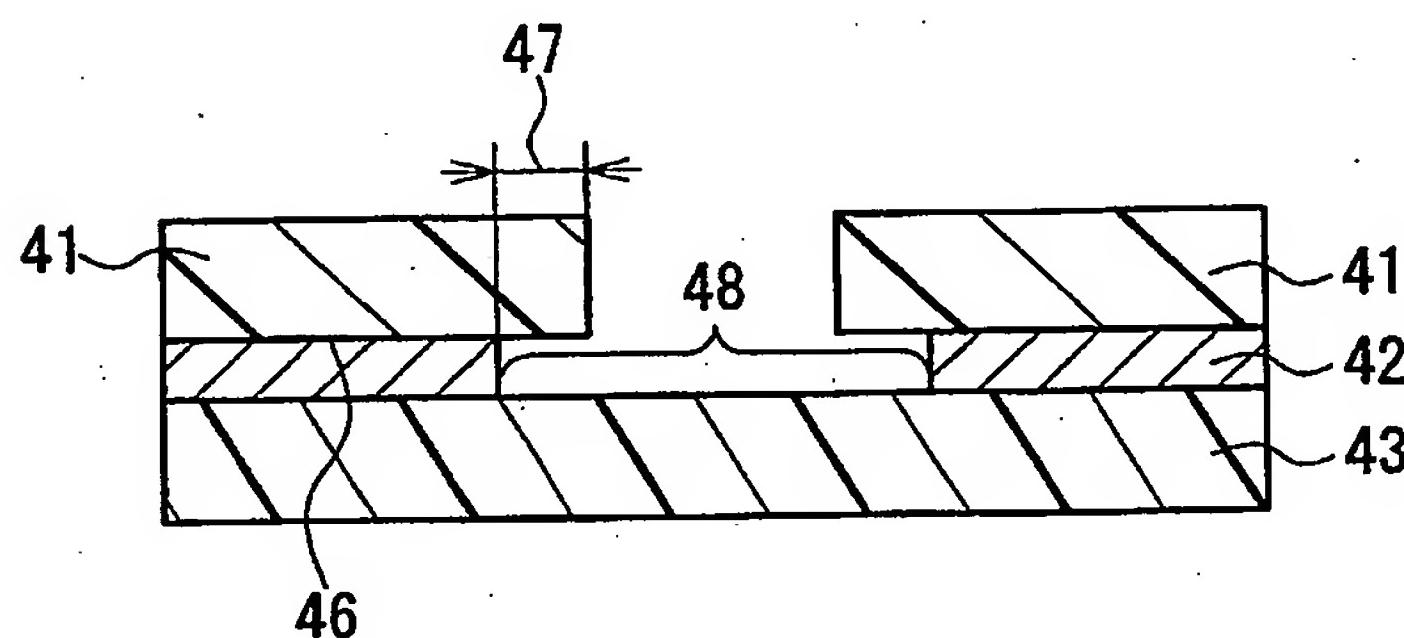


【図4】

A

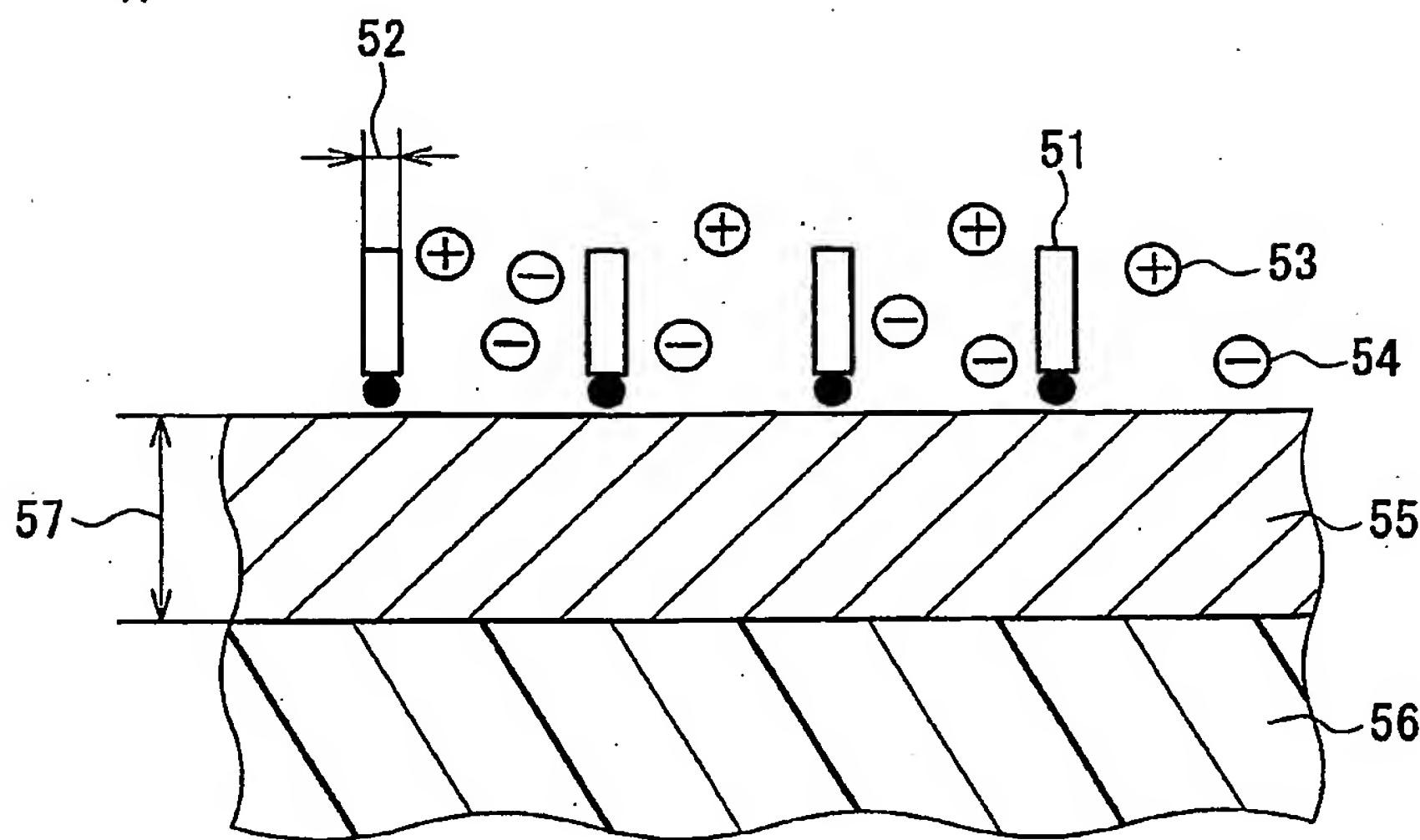


B

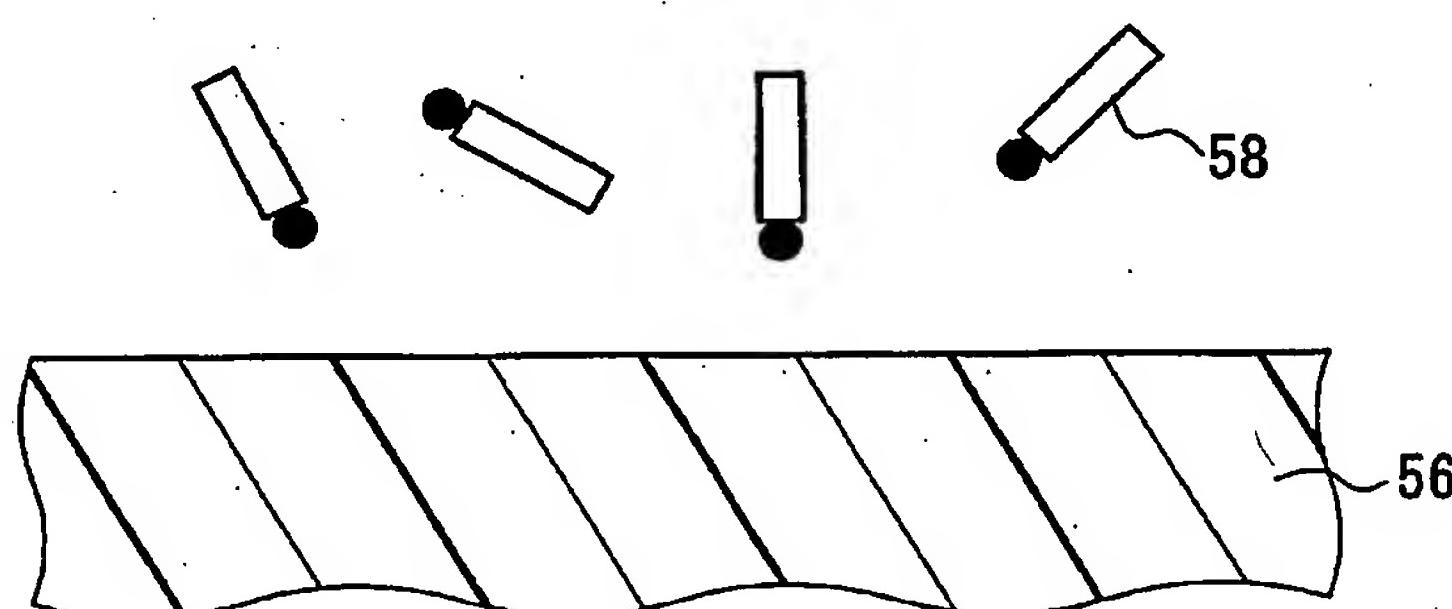


【図5】

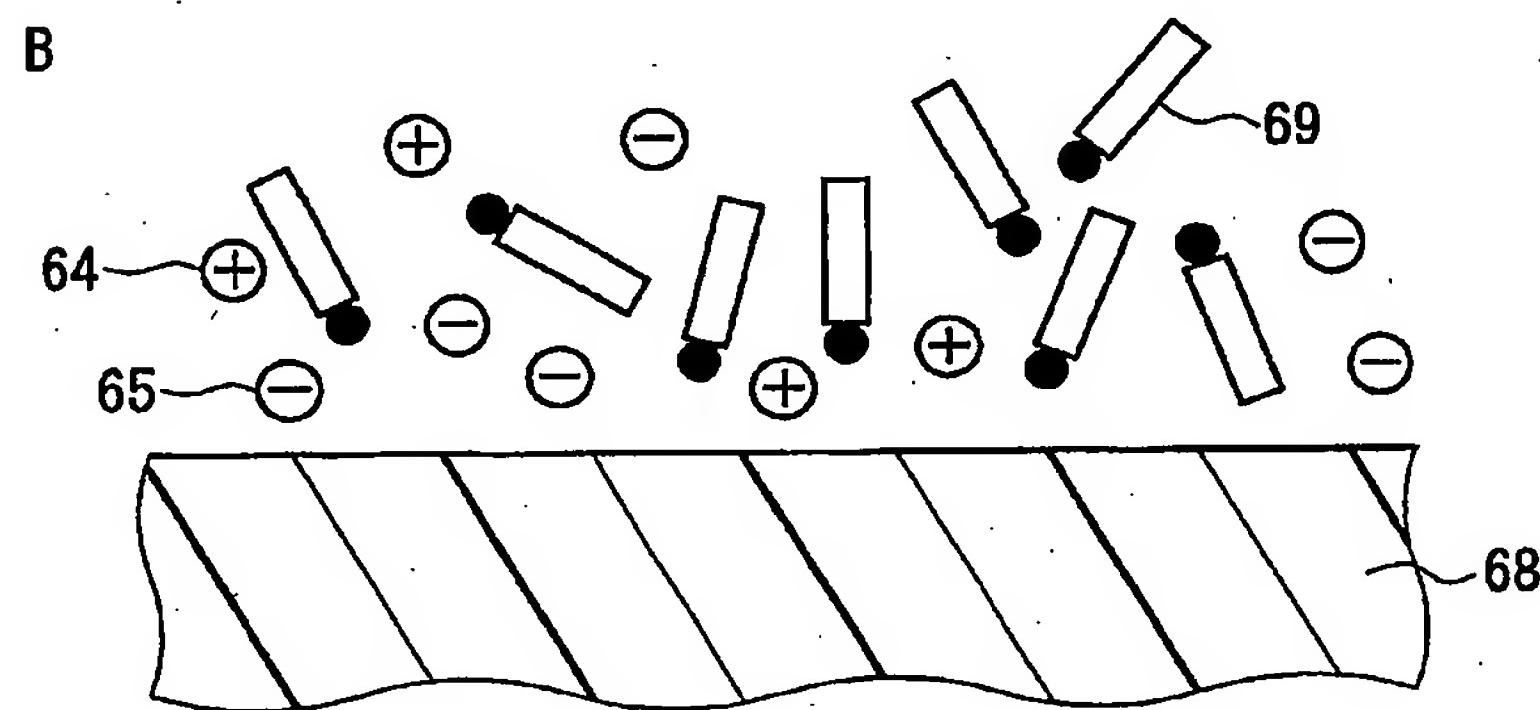
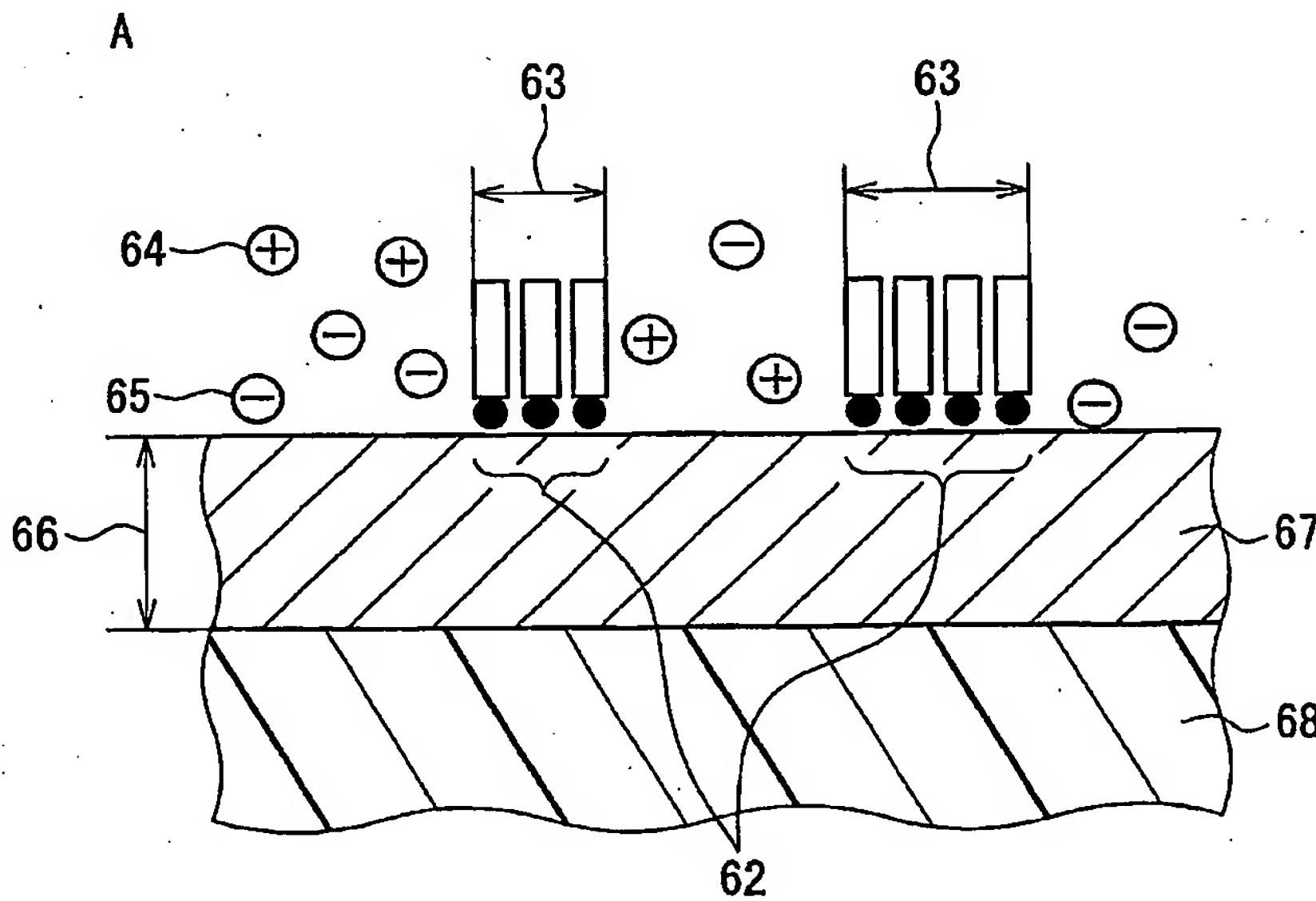
A



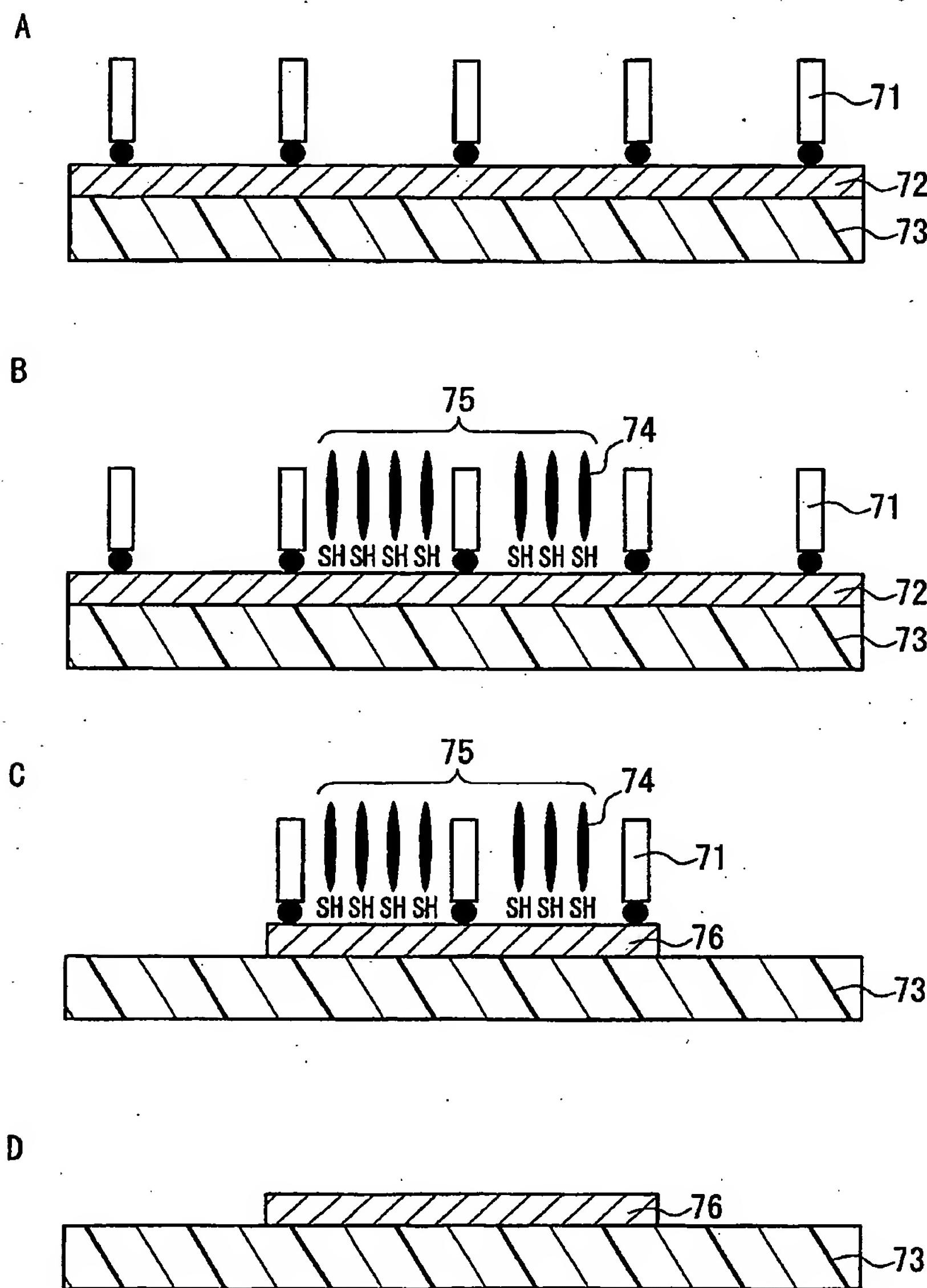
B



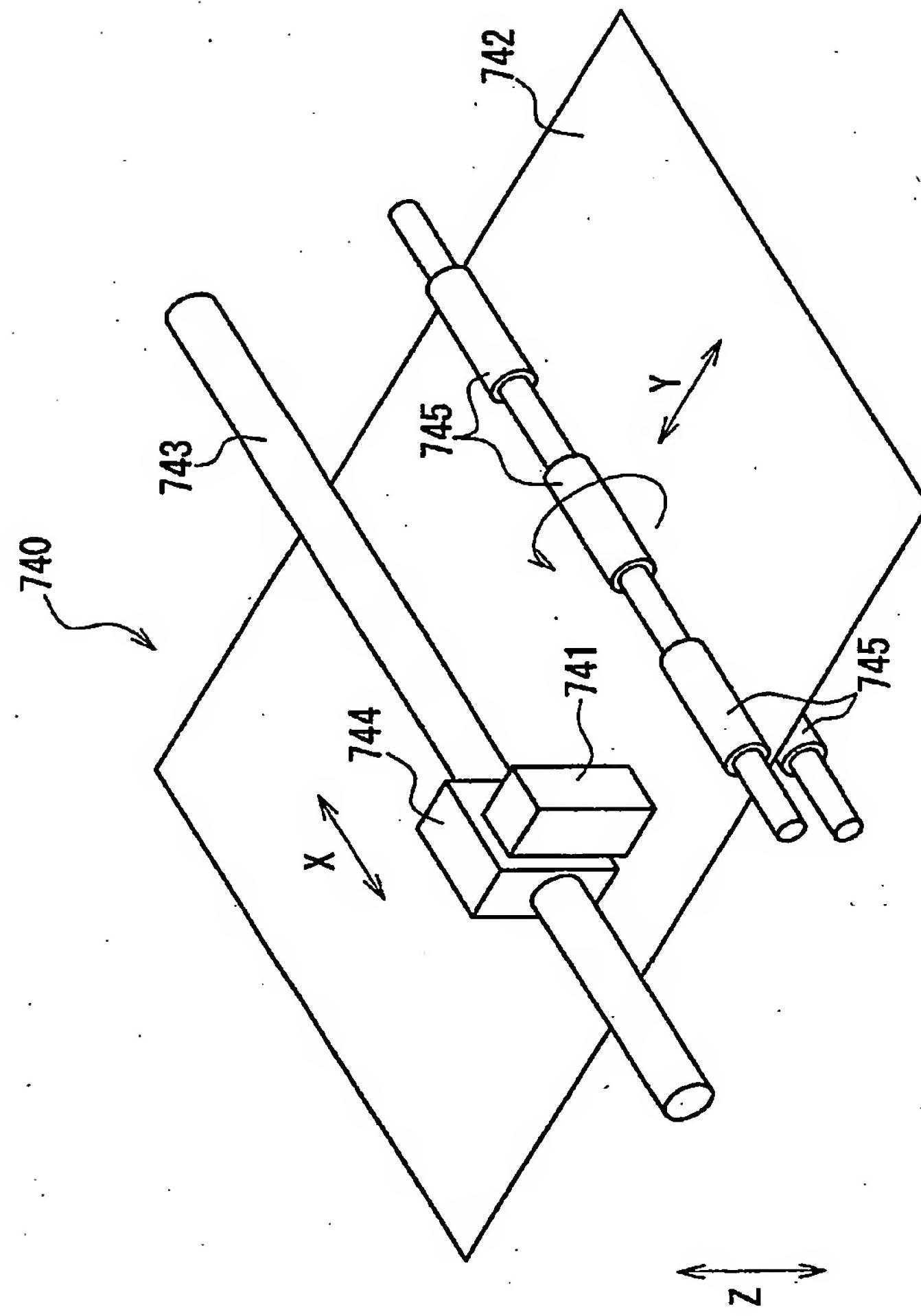
【図6】



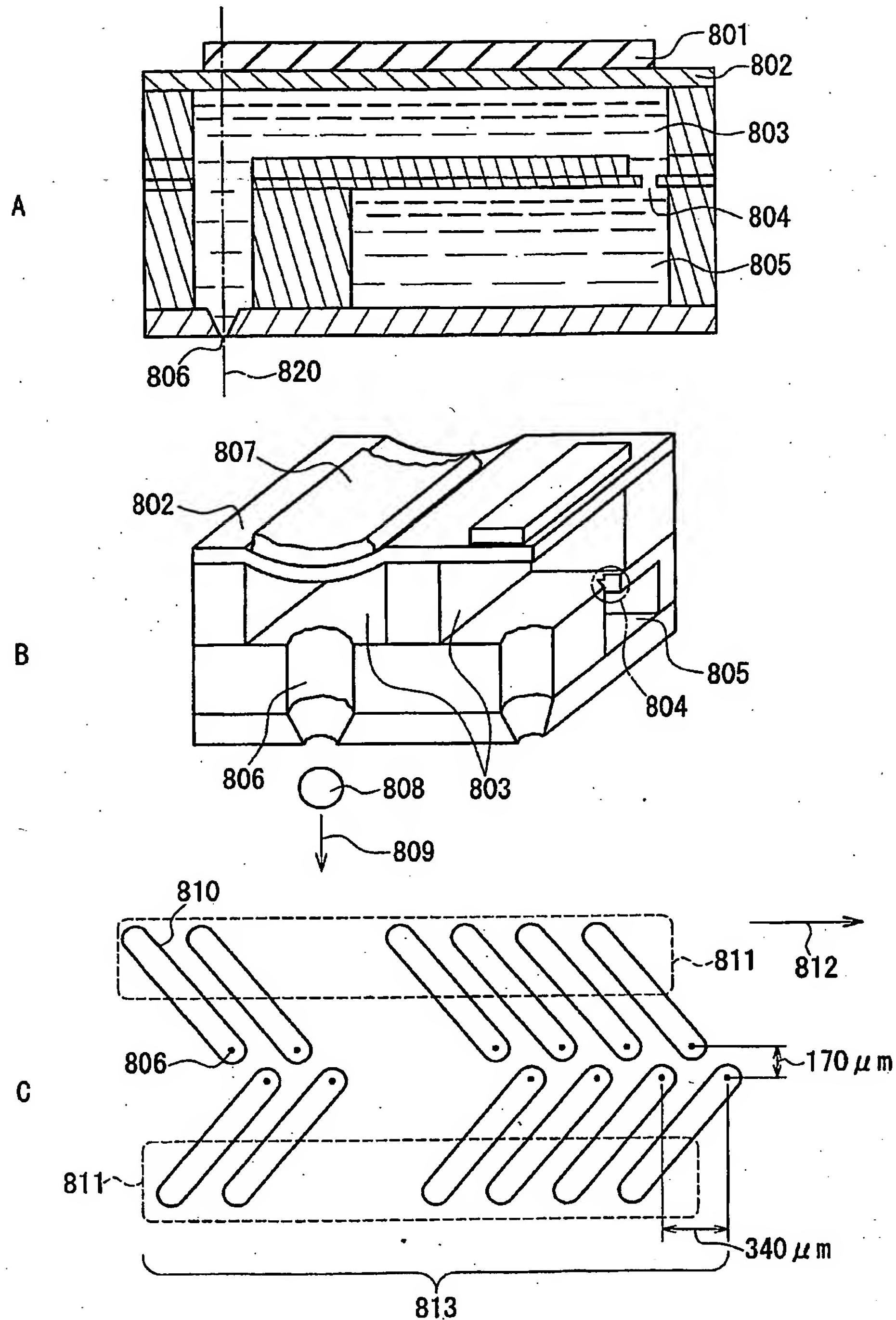
【図7】



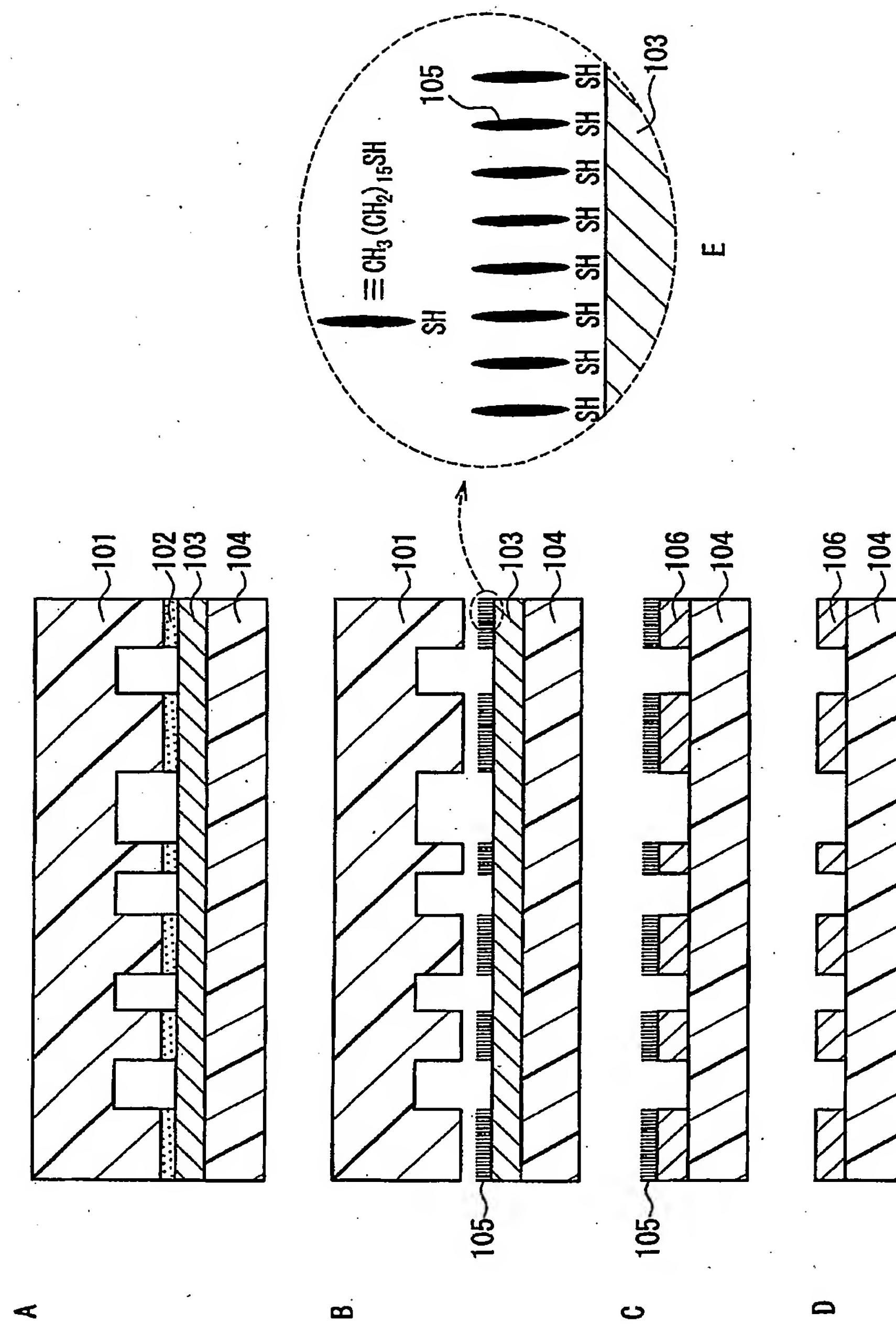
【図8】



【図9】

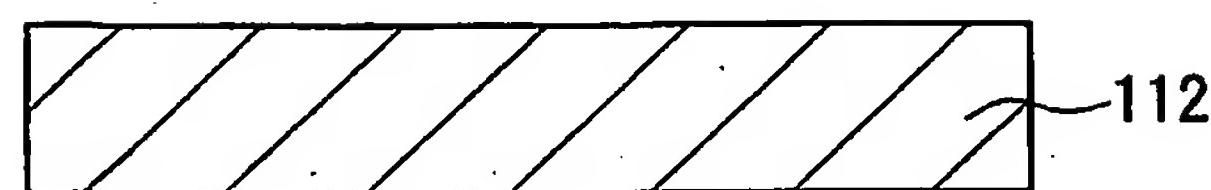
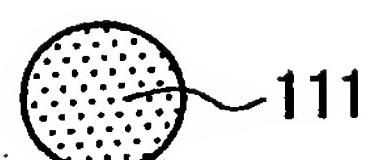


【図10】

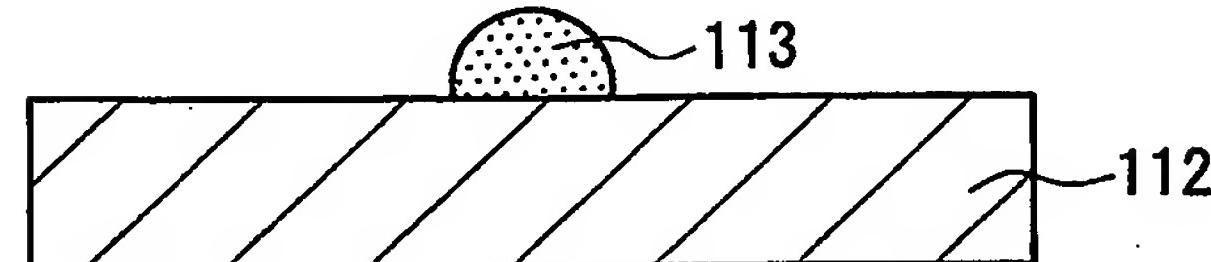


【図11】

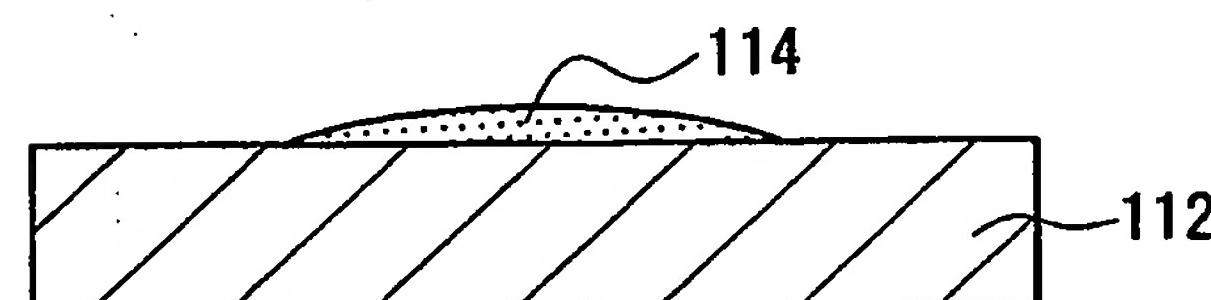
A



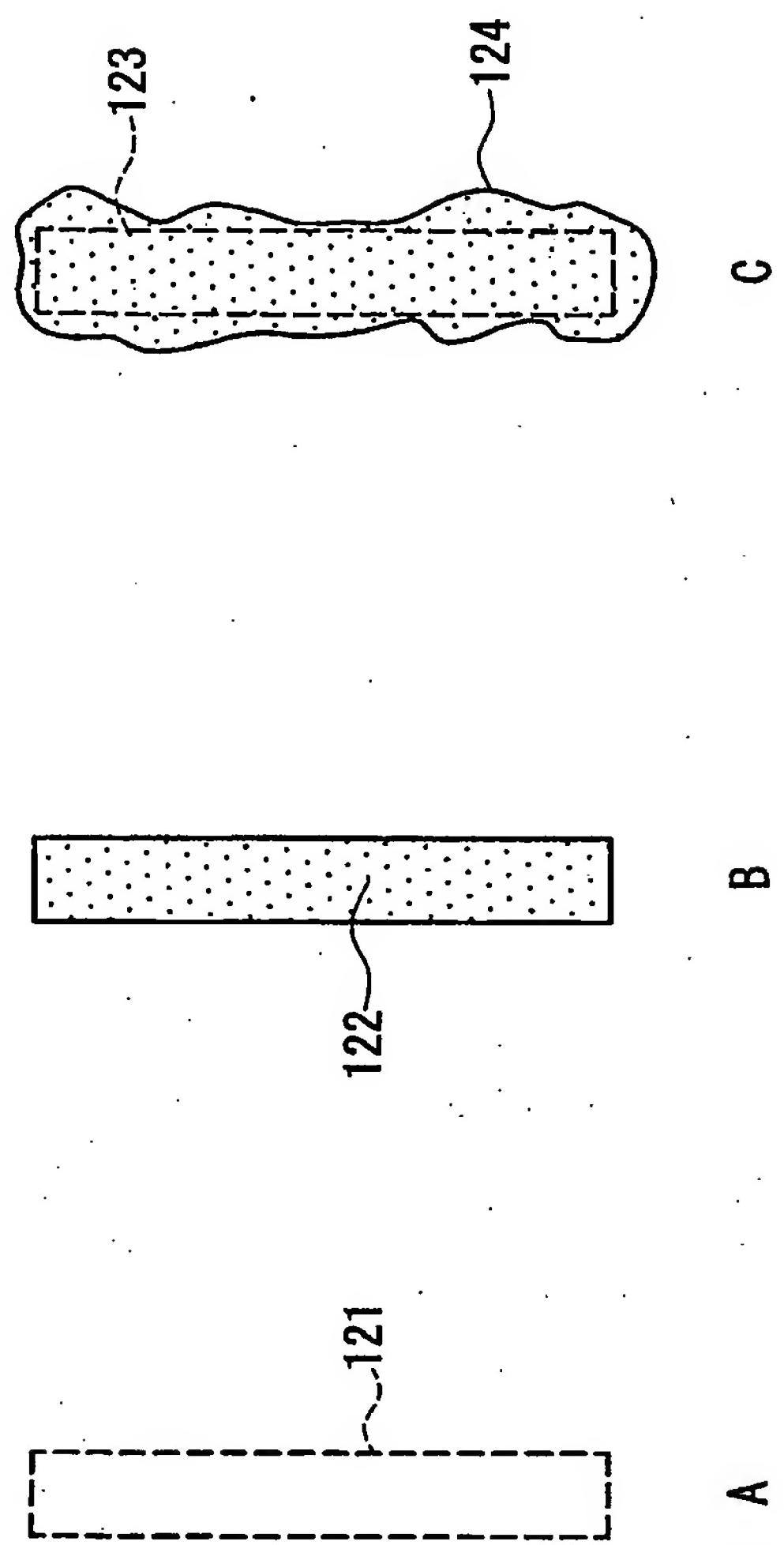
B



C



【図12】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】インクジェット法でにじみのないレジストパターンを形成し、正確な金属パターンを形成する方法を提供する。

【解決手段】フッ化アルキル鎖 ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n-$  : nは自然数) を有する分子からなる被覆率1未満の単分子膜を金属膜(13)表面に形成する工程と、メルカプト基 (SH) 又はジスルフィド基 (-SS-) 有する分子が溶解した溶液をインクジェット法によって吐出して金属膜(13)表面に前記溶液のパターンを形成する工程と、金属膜(13)表面上の溶液の溶媒を揮発させる工程、及びエッチング液を前記金属膜(13)表面に曝して前記パターンの無い箇所の金属領域のみをエッチングする工程を含む。本発明の金属パターンは、前記の方法によって形成された金属パターンであって、前記金属パターンの金属膜(17)表面にはフルオロアルキル鎖を含む単分子膜(18)が形成されている。

【選択図】 図1

特願2004-008508

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏名 松下電器産業株式会社